

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ADRIANO DAVID DOS ANJOS

**NITROCEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 420
UTILIZANDO METANO E TRIMETILBORATO COMO PRECURSORES DE
CARBONO**

CURITIBA

2013

ADRIANO DAVID DOS ANJOS

**NITROCEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 420
UTILIZANDO METANO E TRIMETILBORATO COMO PRECURSORES DE
CARBONO**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica do Curso de Mestrado em Engenharia
Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na
área de concentração de Manufatura

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso
Co-orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

CURITIBA

2013

A599

Anjos, Adriano David dos

Nitrocementação assistida por plasma do aço inoxidável AISI 420 utilizando metano e trimetilborato como precursores de carbono / Adriano David dos Anjos. – Curitiba, 2013.

127f. : il., tab., graf.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Rodrigo Perito Cardoso

Coorientador: Silvio Francisco Brunatto

1. Aço inoxidável. 2. Plasma (Gases ionizados). 3. Tratamento termoquímico. I. Cardoso, Rodrigo Perito. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD: 620.112

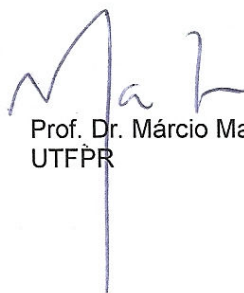
TERMO DE APROVAÇÃO

ADRIANO DAVID DOS ANJOS

NITROCEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 420
UTILIZANDO METANO E TRIMETILBORATO COMO
PRECURSORES DE CARBONO

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Márcio Mafra
UTFPR



Prof. Dr. Julio Cesar Klein das Neves
UTFPR



Prof. Dr. Sergio Luiz Henke
UFPR

Curitiba, 17 de maio de 2013.

*Este trabalho é dedicado ao esforço da minha mãe D. Salvadora,
que durante sua vida batalhou por me oferecer educação
e por ter feito de mim o homem que sou hoje*

AGRADECIMENTOS

Pessoalmente gostaria de agradecer a DEUS por oferecer ao longo da minha vida desafios constantes para serem superados com o intuito de evoluirmos em nossa jornada existencial.

A minha família, em especial minha mãe Salvadora Mitko que é uma pessoa espetacular, por cuidar de mim e ter contribuído (e ainda contribui, e muito!!) na minha formação ética e moral. Também ao meu irmão Cristiano, minha cunhada Leni e ao meu sobrinho Vitor, que na sua infância consegue fazer-me resgatar a alegria desta fase (e não ficar somente pensando em laboratórios e engenharia!!).

Aos meus amigos de montanhismo ou ciclismo: Jauri e família, Sérgio, Carlos “Paçoca” e sua esposa Cristine, Francis e aos irmãos “ódois” Eduardo e Luis “Lulis” Bertoni. Prometo que voltarei a organizar e fazer as atividades!!

Aos colegas Renan Moura, Daniel e Cláudia Gerelus, por grandiosos momentos de descontrações e alegrias.

No campo acadêmico devo agradecimento especial a três pessoas que conheci nesses últimos quatro anos. Inicialmente ao Prof. Márcio Mafra, por ter me guiado no final da minha graduação e demonstrado um grande comprometimento com um trabalho que delineou que eu prosseguisse os estudos até esse momento. Ao Prof. Silvio Francisco Brunatto, por ter sido o primeiro contato junto a UFPR e por ter acolhido minha pessoa na equipe de projetos de tratamentos termoquímicos por plasma. Por fim ao Prof. Rodrigo Perito Cardoso, por ter me aceito como seu primeiro orientado de mestrado. Acredito que aprendemos juntos a superar algumas dificuldades burocráticas que surgiram durante esses dois últimos anos no decorrer da pesquisa. A motivação e superação de desafios foi a tônica nesse nosso convívio acadêmico. Além do excelente orientador, posso afirmar que ganhei mais um grande amigo nessa vida.

Aqui começa um grupo grande de pessoas que de alguma forma contribuíram para meu desenvolvimento humano. Não farei uma lista, pois o risco de esquecimento pode ocorrer. Meus sinceros e afetuosos agradecimentos:

Aos colegas de laboratório, em especial ao “embaixador de Alecrim/RS em Curitiba”, o gaúcho Cristiano José Scheuer, que desde o primeiro dia que nos conhecemos sempre foi um grande amigo e me auxiliou muito nos meus trabalhos. Era ele quem promovia sessões diárias de tererê (no verão) e chimarrão (no inverno), convidando a todos para acomodarmos numa roda de prosa e discussão estilo *tché*!!

Aos (alguns ex) IC's como Thiago Amaral, Fernando Zanetti, Anderson Gralak, Renan Fraga, Ricardo Pereira e Ioannis Joanidis, por suas colaborações e convivência laboratorial. Ao amigo Rodrigo Trevisan, por toda ajuda prestada no laboratório e pela camaradagem no estudo com trimetilborato.

Aos técnicos que também posso chamar de colegas como Jo(Zé) Mequelino, Wesley Guimarães e, Derik Fagundes por me auxiliarem em questões de usinagem ou manutenção de máquinas e equipamentos. Também pelos “momentos de prosa” durante esse tempo! Ao técnico de laboratório Rodrigo Metz, pela prestatividade em questões laboratoriais que permitiram a realização dos trabalhos.

Aos colegas graduandos que conviveram (ou ainda convivem) no meio acadêmico: aos “vizinhos” da Aspersão Térmica (Gustavo e Emillyn), a turma da Prof^a. Sofia

(Edson Takano, Rafael Gomes, Hanna Carolina, Breno Veluza, Rafaela Lopes, Gustavo Kapusta, Cristiano Brunetti e Leandro)

Aos conhecidos que tenho contato (nem que seja visualmente) como Prof. Fernando Lajarin, Prof. Dalberto, Prof. Ramón, Prof. Henke, doutorando Gismar, mestrando Jedy.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, em destacar a atenção do secretário Márcio Tenório para com minhas dúvidas e solicitações.

Ao Prof. Irineu Mazzaro, do Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI-UFPR). À Prof^a Ana Sofia C. de Oliveira, do Laboratório de Engenharia de Superfícies (LaMats-UFPR). Aos professores Márcio Mafra, Paulo César Borges e Julio César Klein das Neves e pós-graduandos Roberto Assumpção e Daniela Wollman, do Grupo de Materiais Tribologia e Superfícies (GrMaTS-UTFPR). À técnica Blanceliz Higaskino do Laboratório de Metrologia da UTFPR. À Prof.^a Ana Maria Maliska e ao técnico Diego Salvaro, do Laboratório de Materiais (LabMat-UFSC). Ao Prof. José Manoel dos Reis Neto e ao geólogo Rodrigo Secchi do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR-UFPR). Ao Prof. Thierry Belmonte e ao engenheiro Gregory Marcos, do Institut Jean Lamour (Universidade de Lorraine-Nancy/França). Ao Prof. Ney Pereira M. Filho e aos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR). A todos, meus sinceros agradecimentos por permitirem utilizar as instalações e equipamentos para diversas análises apresentadas nesse trabalho.

Ao Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural (PRH 24/UFPR), pelo suporte financeiro à pesquisa através de bolsa de estudo, representado pela coordenadora Maria José J. de Santana Ponte e pelo pesquisador-visitante Alysson Nunes Diógenes.

Muito obrigado à todos.

Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário

Albert Einstein

A vida é uma grande universidade, mas pouco ensina a quem não sabe ser aluno

Augusto Cury

RESUMO

A busca por alta produtividade exige que peças e componentes operem em condições cada vez mais severas, o que pode demandar um tratamento superficial a fim de elevar a dureza e a resistência à corrosão. Dentre as técnicas disponíveis, os tratamentos termoquímicos atendem a esses propósitos mediante a introdução de elementos como nitrogênio e carbono, como por exemplo, através da técnica de nitrocementação assistida por plasma. O resultado é a formação de carbonitreto ou introdução de elementos de liga em solução sólida que alteram as propriedades superficiais dos materiais tratados. No caso dos aços inoxidáveis estes tratamentos devem ser conduzidos às baixas temperaturas para evitar a sensitização. Nesse contexto, no presente trabalho foram estudadas as características microestruturais e dureza do aço inoxidável martensítico AISI 420 nitrocementado por plasma a baixa temperatura. Foi variada a temperatura de tratamento (300, 350, 400 e 450 °C) e foram comparadas misturas gasosas com metano e com trimetilborato (TMB) como fonte de carbono. Os parâmetros mantidos constantes foram: tempo (4 horas), pressão (3 Torr), tensão de trabalho (600 V) e fluxo gasoso (200 sccm). As misturas gasosas foram: 71 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 1 % CH₄, e 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB. As camadas tratadas foram caracterizadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, difração de raios-x, medições de microdurezas e rugosidade. Os resultados demonstram alterações superficiais claras a partir de 350 °C, que se inicia pela introdução de nitrogênio e carbono na martensita. Nítidas camadas nitrocementadas foram obtidas para ambos os precursores em temperaturas de 400 e 450 °C. Entretanto nestes casos ocorreu sensitização da superfície tratada. Assim pode-se esperar uma condição ótima de tratamento entre 350 e 400 °C, conciliando com um aumento de dureza.

Palavras-chave: Tratamento termoquímico. Nitrocementação assistida por plasma.

Aço inoxidável martensítico AISI 420. Metano. Trimetilborato.

ABSTRACT

The requirements of high productivity and performance are demanding parts and components to operate under increasing severity levels, which may require a surface treatment to increase the surface hardness and corrosion resistance. Among some available techniques, thermochemical treatments are able to achieve these purposes by introducing elements such as nitrogen and carbon, for example by using plasma assisted nitrocarburizing technique. The result is the formation of carbonitrides or introduction of alloying element in solid solution that alter the surface properties of the treated materials. In the case of stainless steels, these treatments must to be conducted at low temperatures to avoid sensitization of the treated layer. In this context, the microstructural characteristics and hardness of low-temperature plasma nitrocarburized AISI 420 martensitic stainless steel was studied. The treatment temperatures were: 300, 350, 400 and 450 ° C. Two gas mixtures were compared, one with methane and the other containing trimethyl borate (TMB) as carbon precursor. Other parameters were kept constant: time (4 h), pressure (3 Torr), working peak voltage (600 V) and gas flow rate (200 sccm). The gas mixtures were composed of 71% N₂ + 18% H₂ + 10% Ar + CH₄ 1%, and 71.95% N₂ + 18% H₂ + 10% Ar + 0.05% TMB. The treated layers were characterized by optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction, microhardness measurements and roughness measurements. The results showed clear surface changes for treatments at 350 °C, indicating that at this temperature nitrogen and carbon is introduced in solid solution into the martensite lattice. Clear nitrocarburized layers were obtained for both precursors at temperatures of 400 and 450 °C. However in these cases sensitization of the treated surface has observed. Thus, one can expect an optimal condition for treatment temperature between 350 and 400 °C, increasing hardness.

Key-words: Thermochemical treatment. Plasma assisted nitrocarburizing. AISI 420 martensitic stainless. Methane. Trimethyl Borate.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 APRESENTAÇÃO E CONTEXTO.....	19
1.2 JUSTIFICATIVAS	20
1.3 OBJETIVOS	23
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 FUNDAMENTOS DE PLASMA PARA TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS.....	27
2.1.1 O Plasma.....	27
2.1.2 Descargas elétricas	28
2.1.3 Reações no plasma.....	30
2.1.4 Interações plasma-superfície	33
2.1.5 Difusão de espécies em tratamentos termquímicos assistidos por plasma....	34
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS	37
2.2.1 Sistema Fe-Cr	38
2.2.2 A influência do carbono nos aços inoxidáveis (Sistema Fe-Cr-C).....	39
2.2.3 A influência do nitrogênio nos aços inoxidáveis	41
2.2.4 Aços inoxidáveis martensíticos	42
2.2.5 Metalurgia física do aço inoxidável martensítico AISI 420.....	45
2.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS	48
2.3.1 Tratamento termquímico de nitrocementação	50
2.3.2 Aspectos relevantes na formação de camadas nitrocementadas	53
2.3.4 Tratamentos termquímicos à baixa temperatura em aços inoxidáveis martensíticos	57
2.3.5 Martensita expandida ao nitrogênio e ao carbono.....	60
2.4 PRECURSORES DE CARBONO PARA TRATAMENTOS POR PLASMA.....	62
3. MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	67
3.2 DESCRITIVO DO REATOR UTILIZADO PARA OS TRATAMENTOS.....	67
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O TRATAMENTO DE NITROCIMENTAÇÃO	70

3.3.1 Confeção das amostras.....	70
3.3.2 Tratamento térmico	70
3.3.3 Estudo da proporção gasosa de trimetilborato	71
3.3.4 Tratamentos de nitrocementação assistida por plasma	75
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	78
3.4.1 Análise das fases presentes na superfície tratada	78
3.4.2 Medidas de dureza de topo e de perfil de dureza	79
3.4.3 Análise de rugosidade	80
3.4.4 Análise metalográfica	81
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
4.1 ANÁLISES DOS TRATAMENTOS DE NITROCEMENTAÇÃO COM METANO (CH ₄) – SÉRIE NC-MET	83
4.1.1 Análise metalográfica	83
4.1.2 Análise das fases formadas por DRX.....	89
4.1.4 Análise de dureza.....	92
4.1.5 Análise da rugosidade das superfícies tratadas	98
4.1.6 Conclusões parciais sobre a série NC-MET	99
4.2 ANÁLISES DOS TRATAMENTOS DE NITROCEMENTAÇÃO COM TRIMETILBORATO (B(CH ₃ O) ₃) – SÉRIE NC-TMB.....	100
4.2.1 Análise macroscópica.....	100
4.2.2 Análise metalográfica	103
4.2.3 Análise das fases formadas por DRX.....	112
4.2.4 Análise de dureza.....	114
4.2.5 Análise de rugosidade das superfícies tratadas	117
4.2.6 Conclusões parciais sobre a série NC-TMB	118
5. CONCLUSÕES	120
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
REFERÊNCIAS.....	123

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Consumo anual em toneladas de aço inoxidável em escala: a) mundial e b) por continente (LO <i>et al.</i> , 2009).....	21
FIGURA 2 - Processos de tratamentos de superfície mais aplicados industrialmente em metais (Adaptado de RAMOS, 2003).....	26
FIGURA 3 - Curva tensão vs. densidade de corrente e os diferentes regimes	28
FIGURA 4 - Esquema da distribuição de potencial entre os eletrodos em uma descarga luminescente anormal e suas respectivas regiões (CHAPMAN, 1980)	31
FIGURA 5 - Esquema das principais reações colisionais entre elétrons e espécies neutras	32
FIGURA 6 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (CHAPMAN, 1980)	34
FIGURA 7 - Caminhos de alta difusividade em um sólido cristalino (MEHRER, 2007).....	35
FIGURA 8 - a) Células unitárias CCC e CFC e suas posições intersticiais e b) esquema do mecanismo de difusão intersticial (MEHRER, 2007)	36
FIGURA 9 - Esquema do mecanismo de difusão por vacância (MEHRER, 2007).....	36
FIGURA 10 - Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr (HANSEN, 1958 <i>apud</i> LIPPOLD e KOTECKI, 2005)	39
FIGURA 11 - Efeito do carbono sobre o campo austenítico em aços inoxidáveis (BAERLACKEN, 1958 <i>apud</i> LIPPOLD e KOTECKI, 2005)	40
FIGURA 12 - Diagramas de fase pseudobinários Fe-Cr-C, com concentrações de cromo de a) 13 % e b) 17 % (CASTRO e TRICOT, 1962 <i>apud</i> LIPPOLD e KOTECKI, 2005).....	41
FIGURA 13 - Efeito dos tratamentos térmicos na dureza final dos principais aços inoxidáveis martensíticos (Adaptado de ASM HANDBOOK, 1991)	44
FIGURA 14 - Diagrama pseudobinário Fe-C para 13 % de cromo com destaque o percentual de carbono do aço inoxidável AISI 420 (CASTRO e TRICOT, 1962 <i>apud</i> LIPPOLD e KOTECKI, 2005)	45
FIGURA 15 - Tratamento térmico do aço AISI 420: a) efeito da temperatura de austenitização sobre a microdureza e microestrutura e b) difratograma de raios-X. Tempo de permanência no forno de 30 minutos com resfriamento em óleo (SCHEUER, 2011).....	46
FIGURA 16 - Tratamento térmico do aço AISI 420 com efeito dos parâmetros: a) temperatura e b) tempo de austenitização, com posterior revenimento a 480 °C por 4 horas, e c) temperatura de revenimento (Adaptado de ASM HANDBOOK, 1991)	47
FIGURA 17 - Diagrama de resfriamento contínuo para o aço inoxidável martensítico AISI 420 (Adaptado de ATLAS ZUR WARMEBEHANDLUNG DER STAHL, 1954).....	47
FIGURA 18 - Propriedades do aço AISI 420 após tratamento de revenimento em diferentes temperaturas (adaptado de ASM HANDBOOK, 1991).....	48
FIGURA 19 - Perfil de dureza para tratamentos por plasma no aço inoxidável austenítico AISI 316, todos efetuados à 450 °C durante 12 horas (CHENG <i>et al.</i> , 2005)	51
FIGURA 20 - Esquema do processo de formação da camada de compostos em um tratamento de nitretação (SOMER, 1992 <i>apud</i> TOTTEN, 2006)	53
FIGURA 21 - Diagrama de equilíbrio Fe-N (HANSEN, 1958 <i>apud</i> TOTTEN, 2006)	54
FIGURA 22 - Estrutura hexagonal compacta de carbonitretos ϵ - Fe ₂₋₃ (N,C) (EL HAJJAJI, 1983 <i>apud</i> SILVA, 2003)	55

FIGURA 23 - Seção isoterma a 500 °C do diagrama ternário Fe-N-C (RAGHAVAN, 1987 <i>apud</i> ASM HANDBOOK, 1991)	56
FIGURA 24 - Isoterma a 580 °C proposta por Slycke (1988 <i>apud</i> BELL <i>et al.</i> , 2000).....	57
FIGURA 25 - Microestrutura do aço AISI 410, nitrocementado por plasma à 450 °C por 20 h: a) ampliação em 500x, b) ampliação em 1000x (LI e BELL, 2007)	59
FIGURA 26 - Difrátogramas de raios-X para tratamentos de nitretação por plasma no aço AISI 420, para temperaturas entre 350 e 500 °C, durante 4 horas (KIM <i>et al.</i> , 2003)	61
FIGURA 27 - Esquema das etapas realizadas para o estudo do processo de nitrocementação por plasma do aço AISI 420.....	66
FIGURA 28 - Reatores de tratamento por plasma do LTPP-UFPR	68
FIGURA 29 - Desenho esquemático do reator de plasma.....	68
FIGURA 30 - Microestrutura da seção transversal de uma amostra austenitizada a 1050 °C e temperada em óleo mostrando uma estrutura martensítica com a presença de carbonetos não dissolvidos durante o processo de austenitização. Ampliações em 200x e 1000x	71
FIGURA 31 - a) tratamento por plasma do aço AISI 420 com TMB, onde foi observada a geração de coluna positiva e b) representação esquemática da câmara de vácuo e da configuração de suporte de amostra utilizado no tratamento de nitrocementação por plasma com TMB	72
FIGURA 32 - Relação t_{ON} vs. tempo de tratamento de amostras nitrocementadas com TMB. Dois tratamentos conduzidos à 400 °C e um a 450 °C, com tempo proposto de 4 horas cada.....	74
FIGURA 33 - Sistema de aquecimento auxiliar cilíndrico (resistência elétrica) posicionada concêntricamente a amostra para tratamento com TMB.....	75
FIGURA 34 - Representação esquemática das etapas no processo de nitrocementação por plasma	78
FIGURA 35 - Representação esquemática do procedimento de medição do perfil de dureza da camada tratada	80
FIGURA 36 - Representação esquemática dos pontos de análise da rugosidade após tratamento assistido por plasma	81
FIGURA 37 - Microestrutura da seção transversal das amostras nitrocementadas com metano. a) e b) a 300 °C, c) e d) a 350 °C, e) e f) a 400 °C, g) e h) a 450 °C. Tratamentos com duração de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 1 % CH_4 (ataque realizado com o reagente Marble)	84
FIGURA 38 - Evolução na precipitação de nitretos/carbonetos de cromo na seção transversal das amostras nitrocementadas com metano. a) 350 °C, b) 400 °C e c) 450 °C. Tratamento com duração de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 1 % CH_4 (ataque realizado com o reagente Nital 3%)	87
FIGURA 39 - Análise da proporção de precipitados de nitretos/carbonetos de cromo (áreas sensitizadas) da região da camada das amostras nitrocementadas com metano: a) 400 °C e b) 450 °C. Tratamento com duração de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 1 % CH_4	88
FIGURA 40 - Relação entre espessura da camada formada e percentual de área sensitizada na camada de compostos das amostras nitrocementadas com metano. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71% N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 1 % CH_4	89
FIGURA 41 - Padrões de difração de raios-X para as condições de pré (temperada) e pós tratamento (nitrocementadas por plasma com metano). Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 1 % CH_4	90
FIGURA 42 - Dureza superficial das amostras do aço AISI 420, nas condições de fornecimento, temperada e nitrocementadas por plasma com metano. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de	

4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 1 % CH ₄	93
FIGURA 43 - Perfis de microdureza da seção transversal das amostras: somente temperada e nitrocementadas por plasma com metano. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 1 % CH ₄	95
FIGURA 44 - Diagrama de contorno de dureza vickers das amostras nitrocementadas por plasma com metano. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 1 % CH ₄	97
FIGURA 45 - Rugosidade das amostras temperada e nitrocementadas por plasma com metano. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 1 % CH ₄	98
FIGURA 46 - Imagens das amostras logo depois de retiradas do reator: a) 350 °C, b) 400 °C e c) 450 °C, com duração de 4 horas. Os diâmetros das amostras são de 9,5 mm	101
FIGURA 47 - Micrografia de topo da amostra tratada a 400 °C. Impressão após indentação vickers com carga de a) 25 gf e b) de 100 gf	101
FIGURA 48 - Micrografia da seção de topo da amostra tratada a 400 °C durante 4 horas, com manchas apresentadas após 30 dias do tratamento. Ampliações em a) 10x, b) 500x, c) 1000x da seção de topo e d) 500x da borda central da amostra	102
FIGURA 49 - Microestrutura da seção transversal das amostras nitrocementadas com TMB. a) e b) a 300 °C, c) e d) a 350 °C, e) e f) a 400 °C, g) e h) a 450 °C. Tratamento com duração de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB (ataque realizado com o reagente Marble)	104
FIGURA 50 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra nitrocementada com TMB a 350 °C durante 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB	106
FIGURA 51 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra nitrocementada com TMB a 400 °C durante 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB	107
FIGURA 52 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra nitrocementada com TMB a 450 °C durante 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB	108
FIGURA 53 - Análise por EDS próxima a superfície da borda central da amostra nitrocementada com TMB a 450 °C durante 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB	109
FIGURA 54 - Imagens da seção transversal de amostras tratadas com TMB e atacadas com Nital para as seguintes condições de tratamento: a) a 350 °C, b) a 400 °C e c) a 450 °C. Tempo de tratamento de 4 horas	110
FIGURA 55 - Análise da proporção de precipitados contendo cromo (região sensibilizada) da região da camada das amostras nitrocementadas com TMB: a) a 400 °C e b) a 450 °C, com tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB	110
FIGURA 56 - Espessura da camada formada e percentual da camada sensibilizada das amostras nitrocementadas com TMB. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB	111
FIGURA 57 - Evolução dos padrões de difração de raios-X para as condições de pré (temperada) e pós-tratamento (nitrocementadas por plasma com TMB). Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N ₂ + 18 % H ₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB	112

FIGURA 58 - Perfis de concentração (% atômico) obtida por GDOES para amostras nitrocementadas por plasma com TMB. Temperatura de a) 400 °C durante 4 horas e b) 450 °C durante 2 horas, pressão 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB.....	114
FIGURA 59 - Dureza superficial das amostras do aço AISI 420 nas condições de fornecimento, temperada e nitrocementadas por plasma com TMB. Temperatura de 300 a 450 °C, tratamentos de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura	115
FIGURA 60 - Perfis de microdureza da seção transversal das amostras: somente temperada e nitrocementadas por plasma com TMB. Temperatura de 300 a 450 °C, tratamentos de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB	116
FIGURA 61 - Diagrama de contorno de dureza vickers das amostras nitrocementadas por plasma com TMB. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB.....	117
FIGURA 62 - Rugosidade das amostras temperada e nitrocementadas por plasma com TMB. Temperatura de 300 a 450 °C, tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB	118

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composição dos principais aços inoxidáveis martensíticos (ASTM A276, 2010) ..	42
TABELA 2 - Condições de tratamentos térmicos dos principais aços inoxidáveis martensíticos (ASM HANDBOOK, 1991)	43
TABELA 3 - Composição química do aço inoxidável martensítico AISI 420 obtida por fluorescência de raios-X em amostra da barra utilizada e valores da composição química prevista pela norma ASTM A276 (SCHEUER, 2011)	67
TABELA 4 - Condições de ensaio prévio para a adoção da proporção de TMB na mistura gasosa para tratamento de nitrocementação com TMB. Parâmetros constantes: temperatura de 400 °C, tempo proposto de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 18 % H ₂ + 10 % Ar. Parâmetros variáveis: balanço de N ₂ e de TMB.....	73
TABELA 5 - Valores referentes a área sensitizada em amostras tratadas com metano obtidas pelo <i>software</i> ImageJ.....	88
TABELA 6 - Valores referentes as áreas sensitizadas em amostras tratadas com TMB obtidas via <i>software</i> ImageJ	110

LISTA DE SIGLAS

Å	Angstrom (10^{-10} m)
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
ASM	<i>American Society of Materials</i> (Sociedade Americana de Materiais)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
BEI	<i>Backscattered Electrons Images</i> (Imagens de Elétrons Retroespalhados)
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
<i>D</i>	Coefficiente de difusão
d.d.p.	Diferença de Potencial Elétrico
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
eV	Elétron-Volt
GDOES	<i>Glow Discharge Optical Energy Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Emissão Ótica de Descarga Luminescente)
HV	<i>Hardness Vickers</i> (dureza escala Vickers)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comissão mista sobre normas em difração de pós)
M_F	Temperatura de término da transformação martensítica
M_S	Temperatura de início de transformação martensítica
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Química na Fase Vapor Assistido por Plasma)
sccm	<i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i> (centímetro cúbico normal por minuto)
SEI	<i>Secondary Electron Images</i> (Imagens de Elétrons Secundários)
TCC	Estrutura tetragonal de corpo centrado
TMB	Trimetilborato – $(B(CH_3O)_3)$
Torr	Torricelli
t_{ON}	Tempo de pulso ligado da fonte
t_{ON+OFF}	Tempo de pulso ligado mais tempo de pulso desligado da fonte
V	Tensão
V_{pico}	Tensão de pico
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X)

1. INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO E CONTEXTO

Nas últimas décadas, a busca por materiais e tratamentos que ofereçam melhorias significativas no desempenho de componentes e equipamentos tem motivado pesquisas nas mais diversas áreas. Um importante ramo de pesquisas busca essa melhoria de desempenho através de tratamentos de superfície. Nestas pesquisas, propriedades da superfície dos materiais como dureza, resistência a corrosão e comportamento em diversos tipos de desgaste têm sido modificadas e testadas sob diversas condições de operação. Agregado a tudo isso estão também questões relevantes quanto a flexibilidade do processo de tratamento e o custo final do componente tratado. Por fim, nos dias atuais uma análise do ciclo de vida demonstra a importância do impacto ambiental do tratamento, bem como do uso do componente e do seu devido descarte, reciclagem ou reutilização devem ser levados em conta.

Diante disso, a escolha de um tratamento deve ser feita observando os diversos critérios citados. Os aços possuem grande variedade de propriedades e baixo custo quando comparados a outros materiais metálicos. Por esse motivo os aços tornaram-se, na classe dos materiais metálicos, os mais utilizados em diversos seguimentos, principalmente nas indústrias de base. Contudo, alguns componentes de aços necessitam de alterações em suas propriedades de superfície para garantir um melhor desempenho e reduzir os efeitos de desgaste. Para isso dentro da engenharia de superfície, os tratamentos termoquímicos se apresentam como uma alternativa para promover as alterações de propriedades desejadas.

Os tratamentos termoquímicos mais difundidos são a cementação, a carbonitretação, a nitretação, a nitrocementação e a boretação. A tecnologia de tratamentos assistidos por plasma permitiu que esses tratamentos viessem a ser realizados com baixo consumo de energia e mínimo descarte de resíduos, apresentando-se como um processo ecologicamente correto. Dentre os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, a nitretação é sem dúvida o processo mais difundido e pesquisado. Isso se deve às baixas temperaturas de trabalho e consequentemente ao menor consumo de energia, além das características das

camadas tratadas obtidas neste tipo de tratamento. Contudo, nos últimos anos a nitrocementação vem atraindo a atenção de pesquisadores por aliar em um único tratamento as características da cementação e da nitretação, sobretudo em tratamentos a baixa temperatura de aços inoxidáveis (CHENG *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2007).

A nitrocementação por plasma é uma técnica recente que, através da difusão dos elementos nitrogênio e carbono pode formar uma camada de compostos do tipo $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$ e/ou $\gamma' - \text{Fe}_4(\text{N},\text{C})$, que conferem elevada dureza e aumento na resistência ao desgaste de uma grande variedade de aços. Nos tratamentos à baixa temperatura de aços inoxidáveis pode-se formar ainda austenita expandida e martensita expandida para aços austeníticos e martensíticos, respectivamente. A transição gradual de elementos tendo o nitrogênio mais concentrado superficialmente também contribui para o aumento na resistência à corrosão. O carbono que se difunde para o interior promove, logo abaixo da camada rica em nitrogênio, um reforço a deformações plásticas, aumentando assim a vida útil de componentes mecânicos (BELL *et al.*, 2000).

Mediante disso, neste trabalho propõe-se avaliar o efeito de duas fontes de carbono (metano e trimetilborato) sobre a microestrutura, dureza e rugosidade de amostras de aço inoxidável martensítico AISI 420, obtidas por nitrocementação assistida por plasma.

1.2 JUSTIFICATIVAS

Dentre os diversos tipos de aços disponíveis para aplicações mecânicas estão os inoxidáveis. A grande importância desses aços é refletida na demanda crescente para as mais diversas aplicações, como verificado na FIGURA 1. Atenta-se para o crescimento no consumo do mercado asiático, devido ao crescimento da economia chinesa durante o período entre 2001 a 2007 (LO *et al.*, 2009).

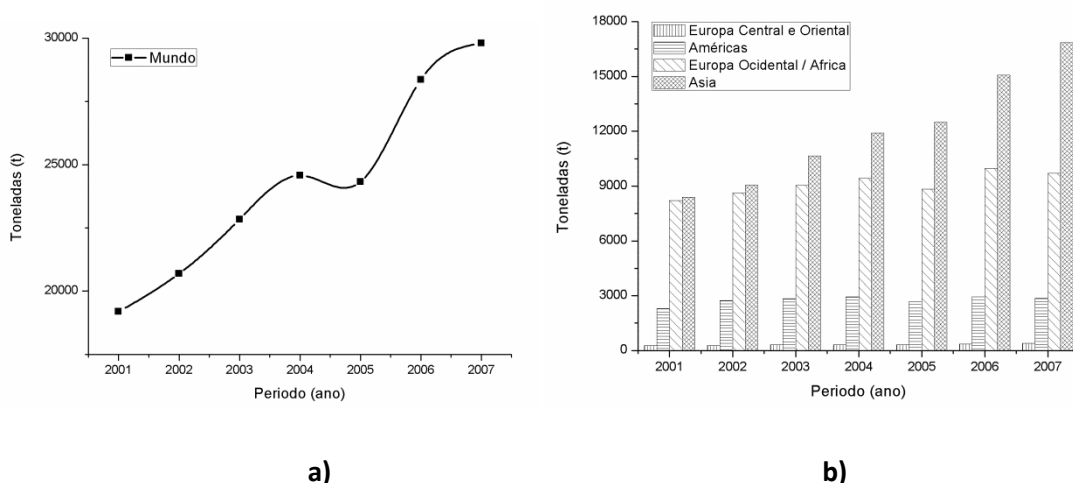


FIGURA 1 - Consumo anual em toneladas de aço inoxidável em escala: a) mundial e b) por continente (LO et al., 2009)

No caso de aços inoxidáveis, a grande procura por aços de baixo custo de processamento aliado a sua resistência à corrosão tem sido fator decisivo na escolha de tais materiais. O aço inoxidável do tipo martensítico AISI 420 e outros da série 4xx possu baixo custo se comparado a outros tipos de aços inoxidáveis, mas seu uso é limitado a ambientes de severidade relativamente baixa como, por exemplo, distante de ambientes marinhos agressivos (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

O uso de aços inoxidáveis martensíticos no setor petrolífero é indicado para plantas *on-shore*, seja litorâneo ou não. Na área de produção e transporte de petróleo, as falhas resultantes do processo corrosivo de vários materiais estão atreladas ao meio em que se encontram. Nesse setor, o petróleo pode estar associado a água salgada, ao gás natural e a sólidos em suspensão como areia, por exemplo, que aceleram a corrosão e o desgaste. Também nesse meio, a formação de ambientes contendo CO_2 e H_2S são situações típicas de ocorrência no campo de trabalho. Nesses ambientes a corrosão por pites pode vir a ocorrer, mesmo em materiais (no caso, os aços inoxidáveis) que por sua própria natureza ofereçam maior resistência a esse efeito. Por isso, as condições corrosivas como o pH da água, os teores de bicarbonato, acetato e cloretos, a temperatura e a pressão parcial dos gases são variáveis que devem ser levadas em consideração na escolha de materiais (JOIA et al., 2002).

Com isso, a seleção adequada de materiais visa estender a vida útil de peças e componentes, o que também é válido em operações na área de produção e

transporte de petróleo. Os aços inoxidáveis possuem baixas taxas de corrosão se comparadas aos aços ao carbono e a alguns aços liga. Joia e demais colaboradores (2002) realizaram testes na taxa de corrosão para aço ao carbono, aço baixa liga e aço inoxidável martensítico, este último com e sem a presença de níquel e molibdênio em sua composição. Com variações na concentração de CO₂ e H₂S e nas temperaturas de ensaios (de 80 a 175 °C), os testes demonstram o retardamento na formação da corrosão por pites nos aços inoxidáveis martensíticos, o que torna esse material uma alternativa na manufatura de componentes para o setor petrolífero.

Porém é possível aumentar a resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico com baixos teores de elementos de liga através de diversas técnicas (recobrimento por tintas ou por outros compostos e tratamentos termoquímicos à baixa temperatura). Mas algumas dessas técnicas oferecem proteção por pouco tempo ou demandam alto custo de recobrimento. Sendo assim, a realização de um tratamento de modificação superficial, como os tratamentos termoquímicos, que além de oferecerem aumento na resistência à corrosão, também conferem acréscimo na dureza e resistência mecânica do componente, contribuindo também para um aumento na vida útil em aplicações envolvendo desgaste.

Diante dessa situação, várias pesquisas buscam maneiras de conferir um aumento nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão desse tipo de aço. Há disponível na literatura específica tratamentos de nitretação ou cementação realizados por plasma a baixas temperaturas principalmente em aços inoxidáveis austeníticos (THAIWATTHANA *et al.*, 2002; TSUJIKAWA *et al.*, 2005; SUN e HARUMAN, 2006). Para os aços inoxidáveis martensíticos há vários trabalhos sobre nitretação (KIM *et al.*, 2003; CORENGIA *et al.*, 2004; PINEDO e MONTEIRO, 2004; FIGUEROA *et al.*, 2005; LI e BELL, 2007; WU *et al.*, 2010).

No que concerne ao estudo da nitrocementação assistida por plasma poucos trabalhos foram encontrados. Eles estão relacionados a aços austeníticos (BELL *et al.*, 2000; CHENG *et al.*, 2005) e ferríticos (CHENG *et al.*, 2005). Para aços martensíticos, Li e Bell em 2007 fizeram um estudo comparando os tratamentos de nitretação, cementação e nitrocementação em aço AISI 410 onde se verifica os resultados positivos do último tratamento.

Perante essas circunstâncias estudos para compreensão dos efeitos dos tratamentos de nitrocementação por plasma, em aço AISI 420 se justificam por oferecer uma nova frente de pesquisa e preencher esta lacuna. Aliado a isso, também será realizado um estudo com o uso de duas misturas gasosas diferentes: hidrogênio-nitrogênio com metano, convencionalmente utilizado na nitrocementação e hidrogênio-nitrogênio com trimetilborato. Na literatura, relatos da utilização de misturas gasosas contendo trimetilborato para boretação são encontradas (KÜPER *et al.*, 2000; QIAO *et al.*, 2000; KÜPER, 2003), entretanto nenhuma aplicação similar à proposta neste trabalho foi encontrada.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é estudar o efeito do precursor de carbono e da temperatura na nitrocementação assistida por plasma do aço AISI 420, utilizando os precursores metano (CH_4) e trimetilborato ($\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$)¹ junto ao gás nitrogênio. Para atingir este objetivo, os seguintes objetivos específicos deverão ser seguidos:

- a) Realizar experimentos de nitrocementação variando a temperatura e o precursor de carbono;
- b) Caracterizar as amostras tratadas quanto à microestrutura e a dureza das superfícies tratadas, buscando principalmente os limites de temperatura para evitar a sensitização do aço inoxidável;
- c) Caracterizar as camadas formadas através de difração de raios-X buscando identificar as fases formadas;
- d) Comparar os resultados obtidos nos tratamentos com metano e TMB.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho está organizado em capítulos, visando a apresentação dos fundamentos físicos do tratamento, dos resultados obtidos e o confronto de informações adquiridas durante consultas a bibliografia relevante para o tema abordado.

¹ Ou TMB, como será chamado neste trabalho

No capítulo 2 (Revisão Bibliográfica) são abordados aspectos relevantes da literatura relacionados à pesquisa e fundamentos sobre aços inoxidáveis (com ênfase no aço AISI 420), sobre o tratamento termoquímico de nitrocementação e o processo de tratamento por plasma.

No capítulo 3 (Materiais e Métodos) são descritos os materiais e equipamentos utilizados e a metodologia aplicada no preparo, tratamento e caracterização das amostras antes e pós-tratamentos.

No capítulo 4 (Resultados e Discussões) são apresentados os resultados obtidos e discussão dos mesmos, efetuando a comparação destes resultados com resultados similares encontrados na literatura.

Por fim, no capítulo 5 (Considerações Finais) são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e serão apresentadas com algumas sugestões para pesquisas futuras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No transcorrer dos séculos o homem deparou-se com situações onde a sua sobrevivência e necessidades estavam atreladas ao uso dos mais diversos tipos de materiais. Inicialmente com o uso de pedras e madeiras e, com o passar do tempo, os metais começaram a ter certo destaque em aplicações práticas como caça, pesca e até mesmo defesa contra invasores. Com isso, a compreensão e a manipulação desses metais constituíram um fator decisivo na evolução humana, sendo objeto contínuo de estudo até hoje. Uma parte não desprezível da evolução da humanidade está atrelada ao conhecimento e manipulação dos materiais metálicos, sendo hoje um fator importante na diferenciação tecnológica entre países (desenvolvidos ou em desenvolvimento).

Os primeiros metais a serem trabalhados foram aqueles encontrados na natureza na sua forma metálica, como o ouro, ou os de fácil obtenção a partir de minerais, por apresentarem óxidos menos estáveis, como o cobre, por exemplo. Posteriormente dominou-se a obtenção do ferro, que cunhou um período da história denominado de a “idade do ferro”. A evolução tecnológica levou ao desenvolvimento do ferro fundido e dos aços, que possibilitaram e ainda possibilitam a predominância tecnológica a alguns países, com consequências diretas sobre vários aspectos econômicos e sociais. A partir do século XIX, devido à melhor compreensão da física e da química dos elementos houve um enorme desenvolvimento tanto no processamento quanto na aplicabilidade dos metais. Ashby e coautores (2004) estimaram naquela época que entre 40 e 80 mil tipos diferentes de materiais estavam disponíveis comercialmente, subdivididos em metais e suas ligas, polímeros, compósitos e cerâmicos.

Para os metais, no transcorrer do século XX a evolução e o desenvolvimento de técnicas permitiram alterar propriedades como a ductilidade, dureza e resistência mecânica, por exemplo. O aço, cuja demanda é alta em indústrias de equipamentos, automotiva, marítima, bélica, ferroviária, construção civil, entre outros, constitui uma das mais importantes classes de material de engenharia. Essa grande utilização do aço se deve a grande disponibilidade do minério de ferro na natureza, ao baixo custo de produção e as suas propriedades. Além disto, as propriedades destes materiais, diretamente ligadas a sua microestrutura, também podem ser alteradas por

processos físicos e químicos. Isso se reflete em uma ampla gama de propriedades mecânicas e consequentemente, em numerosas aplicações (ASHBY *et al.*, 2004).

A fim de aperfeiçoar o desempenho dos aços, bem como de outros metais, diversos processos de tratamento de superfície foram desenvolvidos. Com isso, surgiu um ramo dentro da engenharia que promove estudos, desenvolvimentos e aplicações de novas técnicas e tecnologias que viabilizam a alteração das propriedades da superfície dos materiais para melhor atender a uma aplicação específica. O termo “engenharia da superfície” foi proposto pelo professor Tom Bell em 1986, para descrever essa área da engenharia que continua em constante desenvolvimento até nossos dias (KOLOZSVARY, 2009).

Na FIGURA 2 são apresentados os principais processos de tratamento de superfície aplicados industrialmente. Visto a grande variedade de processos desenvolvidos, fica indiretamente evidenciada a grande importância do tratamento de superfície para a redução no desgaste e falhas de peças e componentes (RAMOS, 2003).

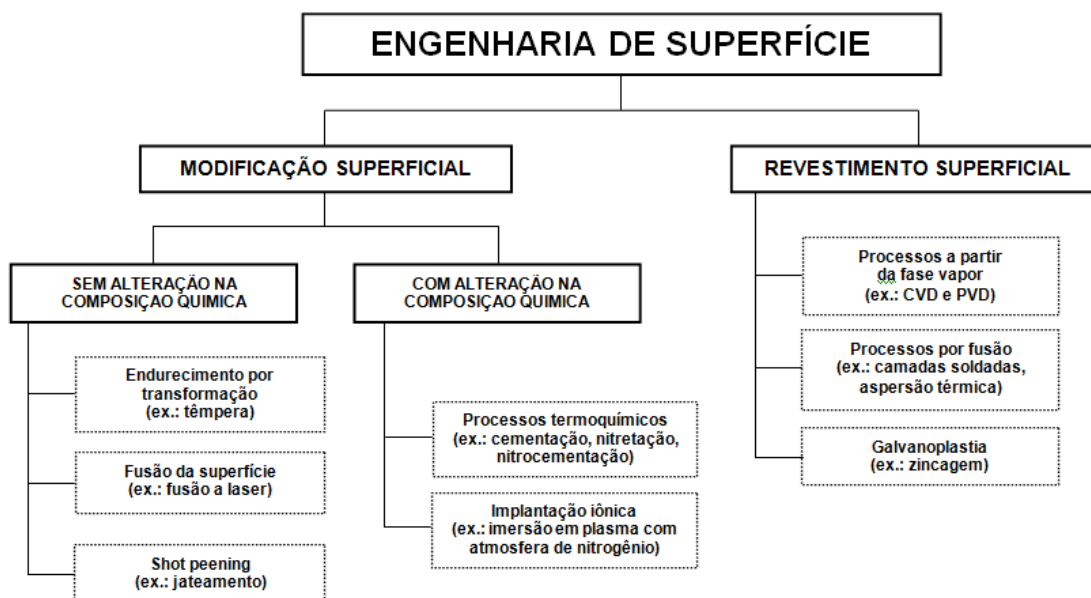


FIGURA 2 - Processos de tratamentos de superfície mais aplicados industrialmente em metais (Adaptado de RAMOS, 2003)

A seguir, dentre os processos expostos será descrito o processo empregado neste trabalho. Os fenômenos envolvidos, as reações e as interações plasma-superfície e sua importância nos tratamentos serão abordados.

2.1 FUNDAMENTOS DE PLASMA PARA TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

2.1.1 O Plasma

O plasma foi proposto como o quarto estado da matéria em 1879, por Sir William Crookes, um físico inglês que verificou a existência de um estado da matéria diferente dos demais conhecidos até aquele momento (*i.e.* sólidos, líquidos e gasosos). A palavra plasma vem do grego e significa *modelado ou aquilo que se ajusta* e foi descrita como tal por Tonks e Langmuir, na década de 1930, após ensaios de descargas elétricas em gases (FRANCO JR., 2003).

O termo plasma refere-se ao gás ionizado, numa condição de quase-neutralidade, com igual densidade de cargas positivas e negativas, exibindo um comportamento coletivo. A formação do plasma ocorre pelo fornecimento de uma quantidade de energia ao gás, suficiente para excitar e ionizar átomos e/ou moléculas. Essa energia pode ser fornecida na forma de calor (plasma termicamente ativado) ou através de descargas elétricas de corrente contínua, de rádio frequência ou microondas (transferência de energia de um campo elétrico para os elétrons livres do meio) (CHAPMAN, 1980).

Na literatura os plasmas dividem-se em dois grandes grupos, os plasmas quentes e os plasmas frios. Chapman (1980) descreve plasmas “quentes” aqueles que se encontram em equilíbrio termodinâmico, com temperaturas em torno de 15000 K, típica de relâmpagos, estrelas e descargas de arco. Os plasmas² “frios” (*i.e.* fora do equilíbrio termodinâmico) apresentam temperaturas da ordem de 20 a 2000 K. Este último tipo de plasma é de grande interesse para pesquisas em tratamentos de superfície. Um parâmetro importante para caracterizar os plasmas frios é o grau de ionização, que é definido como a razão entre a densidade de íons dividida pelo total de espécies do meio. Este parâmetro está diretamente ligado à reatividade do meio. Nos plasmas aplicados para tratamentos de superfície, o grau de ionização apresenta valores entre 10^{-4} a 10^{-5} , ou seja, um íon para cada 10.000 a 100.000 espécies contidas no meio (CHAPMAN, 1980).

² Com exceção desta seção, em todo o documento quando o termo plasma for empregado, faz-se referência aos plasmas frios.

2.1.2 Descargas elétricas

A geração do plasma para aplicação em tratamentos termoquímicos é geralmente realizada por descargas elétricas. A descarga elétrica pode apresentar diferentes regimes característicos de funcionamento, que depende dos parâmetros utilizados como tensão e corrente aplicados. Para o caso das descargas luminescentes de corrente contínua, de grande interesse tecnológico, a faixa de densidade de corrente encontra-se tipicamente entre 10^{-4} e 10^{-2} A/cm². Um modelo de curva tensão vs. corrente para uma descarga de corrente contínua é apresentada na FIGURA 3. Nela podemos observar os diferentes regimes de funcionamento e a região da descarga anormal, utilizada nos tratamentos termoquímicos (CHAPMAN, 1980; PAVANATI, 2005).

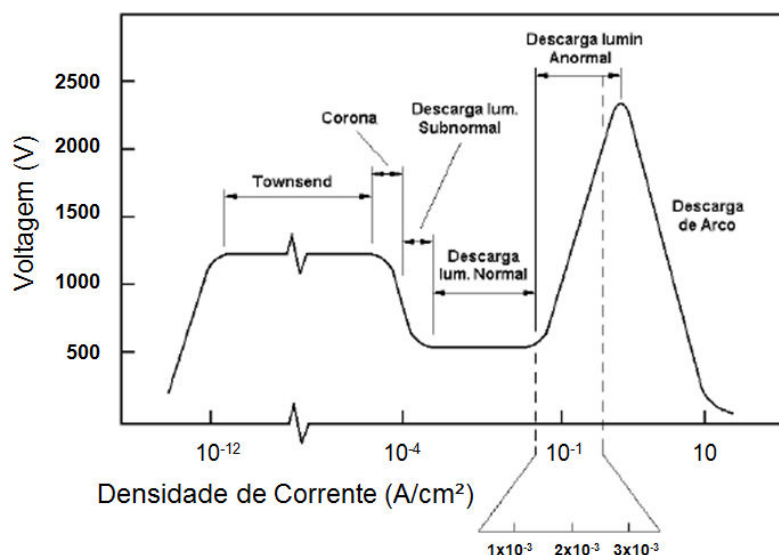


FIGURA 3 - Curva tensão vs. densidade de corrente e os diferentes regimes de descarga elétrica possíveis (CHAPMAN, 1980)

Alguns regimes de descarga são autossustentáveis e outros não (possibilidade ou não da própria descarga gerar íons e elétrons). Para correntes baixas (inferiores ao do regime corona), a descarga é dita escura por não apresentar emissão de fótons. À baixa corrente há uma relação direta entre tensão e corrente, que corresponde à faixa do contador Geiger. Para correntes ligeiramente superiores, tem-se a descarga Townsend. Nestas regiões as espécies carregadas não são geradas pela própria descarga e nestes regimes tem-se uma coleção de elétrons. Aumentando a corrente entramos na região das descargas luminescentes, onde

para baixas correntes é obtida a descarga Corona e a luminescente subnormal. Continuando o aumento da corrente entra-se no regime de descarga luminescente normal. Nesta situação a descarga não recobre completamente o cátodo, e assim o acréscimo de corrente está ligado a um acréscimo na área do cátodo coberta pela descarga. Devido à descarga não envolver completamente o cátodo, a descarga no regime normal não apresenta interesse para aplicação em tratamentos de superfície (JONES *et al.*, 1975 *apud* PAVANATI, 2005).

Prosseguindo com o acréscimo da corrente, no momento em que o cátodo encontra-se completamente recoberto pela descarga a tensão volta novamente a aumentar. Isso ocorre porque com o recobrimento total do cátodo, para aumentar a corrente é necessária uma maior diferença de potencial (d.d.p.) para elevar o fluxo de íons na bacia catódica. Essa descarga é conhecida como descarga luminescente anormal, e é a mais importante para aplicação de tratamentos por plasma. Nessa descarga há geração de espécies de maior energia e o cátodo é completamente envolvido pela descarga, proporcionando um tratamento homogêneo em toda a peça. A maior energia das espécies será responsável por uma maior produção de espécies ativas necessárias para o tratamento.

Quando a temperatura do cátodo é elevada o suficiente para a emissão de elétrons termiônicos, ao ultrapassar uma condição de tensão próxima de 2500 V para o caso apresentado na FIGURA 3, a descarga entra em regime de arco. A transição para este regime, com a elevação importante da corrente, pode trazer como consequência o aquecimento excessivo ou até mesmo fusão em pontos localizados de uma peça em tratamento. Com isso, a utilização de fontes de energias pulsadas é comum, pois permite que através do controle dos períodos de pulso ligado e desligado, haja a interrupção dos arcos, impedindo um maior aumento da corrente (GRÜN e GÜNTHER, 1991 *apud* FRANCO JR., 2003).

Por este motivo, para esse trabalho será utilizada uma fonte de tensão pulsada para gerar a descarga. Esta fonte conta ainda com um sistema de detecção de arco para auxiliar na manutenção de uma descarga estável.

2.1.3 Reações no plasma

O plasma é gerado por um campo elétrico criado, por exemplo, por uma diferença de potencial imposta entre eletrodos em um meio gasoso, geralmente a baixa pressão. O campo elétrico promove a aceleração de elétrons dispersos no meio e esse movimento a provocarem colisões entre estes elétrons e as espécies neutras do gás (*i.e.* átomos e moléculas), podendo assim formar um par elétron-íon e causando ionização. O íon gerado será acelerado na direção do cátodo, e ao colidir com este poderá promover a liberação de outros elétrons, chamados de elétrons secundários. Esses elétrons secundários gerados serão acelerados pelo campo na direção do ânodo, adquirindo energia para promover outras colisões que irão gerar novos íons, contribuindo na formação de mais partículas excitadas e/ou ionizadas. Dessa forma, para iniciar o plasma (*breakdown*), a condição mínima é que a taxa de ionização seja maior que a taxa de recombinação (CHAPMAN, 1980). Estas taxas voltarão a igualdade quando a descarga atingir o regime permanente (descarga estável).

Com o início da descarga, devido à distribuição de espécies carregadas na região entre os eletrodos, ocorre uma distribuição de potencial em três regiões distintas. No centro encontra-se uma região luminescente com campo elétrico nulo (equipotencial). Envolvendo os eletrodos têm-se as bainhas catódica e anódica, regiões onde se encontra o campo elétrico. Na bainha catódica encontra-se o maior campo elétrico da descarga, enquanto que na bainha anódica o campo elétrico é muito inferior. A espessura destas bainhas depende da pressão, temperatura e tipo do gás envolvido no sistema (CHAPMAN, 1980).

A região equipotencial é denominada de região luminescente, onde devido às colisões entre as partículas neutras e elétrons acelerados ocorrem as principais reações como: ionização, dissociação e excitação de átomos e/ou moléculas. É esta região da descarga que pode ser considerada como plasma, por apresentar equilíbrio entre cargas. Na FIGURA 4 é apresentada de forma esquemática a distribuição de potencial destas regiões.

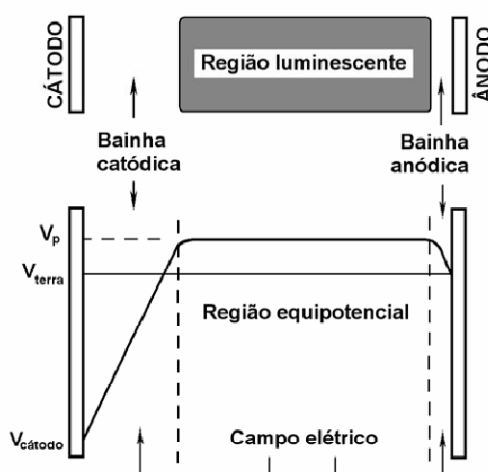


FIGURA 4 - Esquema da distribuição de potencial entre os eletrodos em uma descarga luminescente anormal e suas respectivas regiões (CHAPMAN, 1980)

Os elétrons oriundos da bainha catódica, fortemente acelerados, colidem com os átomos e moléculas neutras na região luminescente. Essas colisões são as principais responsáveis por promover o surgimento de espécies ativas no plasma. A principal reação para o início e manutenção da descarga é a ionização. A ionização corresponde à colisão de um elétron com espécies neutras, tendo como resultado a formação de um íon positivo e dois elétrons (*i.e.* o elétron incidente e o elétron emitido). Para que haja a ionização, o elétron incidente deve possuir energia suficiente para vencer a energia de ligação do elétron da última camada de valência da espécie neutra. Essa energia está atrelada ao potencial de ionização, que para o caso do argônio, corresponde a 15,8 eV, ou seja, é necessária uma energia igual ou superior a 15,8 eV para liberar um elétron do átomo de argônio em seu estado fundamental e ionizá-lo. Se essa energia for inferior a energia de ionização e superior à de excitação, o elétron do átomo ou molécula somente absorverá energia para saltar de um nível quântico para outro superior. Esse evento corresponde à excitação de uma espécie. Para o caso específico do argônio, o valor do potencial de excitação para o primeiro nível excitado corresponde a 11,5 eV (CHAPMAN, 1980). Caso a energia seja inferior a energia de excitação o elétron sofrerá uma colisão elástica e terá sua trajetória alterada.

O processo inverso da excitação é conhecido como relaxação, ou seja, o retorno do elétron para um nível inferior de energia. Durante a transição do nível de energia superior para um nível inferior, ocorre a emissão de um fóton (*i.e.* emissão de onda eletromagnética), que confere a característica da luminescência do plasma

(CHAPMAN, 1980). A recombinação consiste no processo inverso à ionização, onde um elétron se recombina com um íon positivo e o neutraliza. Por fim, um processo de menor relevância para a manutenção da descarga, mas de fundamental importância para os tratamentos termoquímicos é a dissociação. Esse é um processo característico de moléculas, onde a energia trocada na colisão de um elétron promove a quebra de ligação dos átomos constituintes desta molécula. Nos tratamentos termoquímicos a dissociação é de extrema importância para a formação de espécies ativas para o tratamento. Grande parte da reatividade do plasma utilizado para estes tratamentos pode ser atribuída aos radicais formados pela dissociação de moléculas. Na FIGURA 5 são apresentadas de maneira esquemática as reações mais importantes envolvendo elétrons.

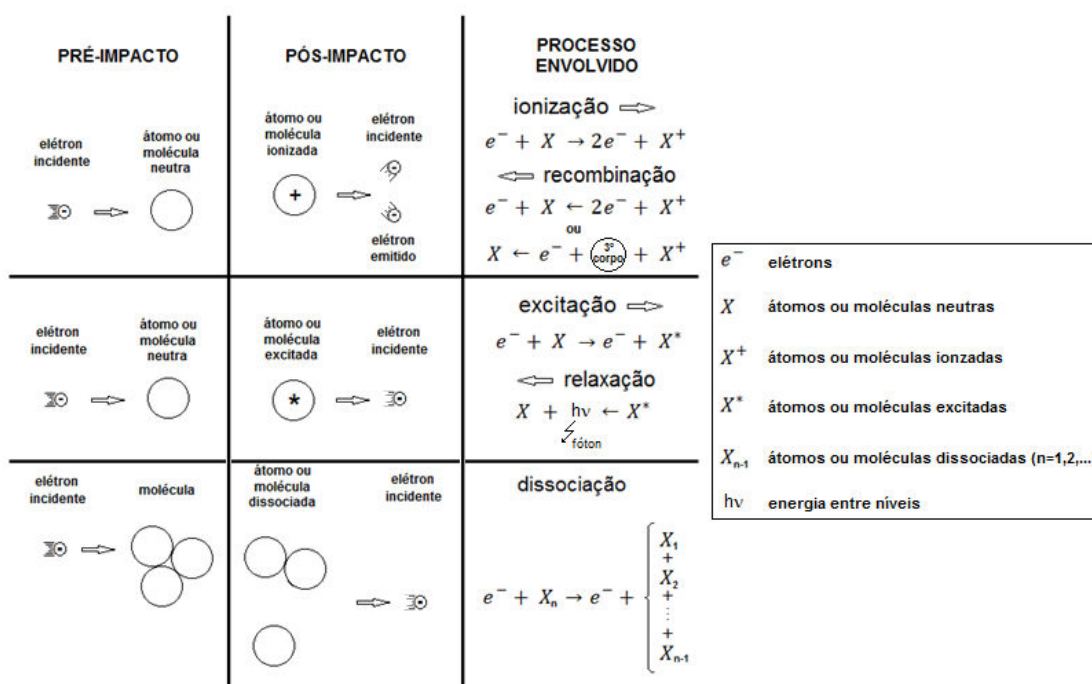


FIGURA 5 - Esquema das principais reações colisionais entre elétrons e espécies neutras

Na região luminescente, por esta ser uma região equipotencial, não há aceleração das espécies carregadas. Nessa região o movimento ocorre por difusão até que estas espécies alcancem os limites das bainhas. Assim, na região de transição entre as bainhas e a região equipotencial, os íons positivos são acelerados na direção das bainhas e os elétrons repelidos pelas mesmas. A bainha anódica possui pouca relevância no tratamento termoquímico, pois somente elétrons com elevada energia conseguem alcançar o ânodo e a d.d.p. desta região causa pouca aceleração aos íons positivos. Assim a energia de bombardeamento das espécies

atingido o ânodo é mínima se comparado com o que ocorre no cátodo. Logo, a bainha catódica tem maior relevância para estes tratamentos (CHAPMAN, 1980).

2.1.4 Interações plasma-superfície

Como visto na seção anterior, o maior campo elétrico na região catódica faz com que esta tenha maior relevância no tratamento por plasma. Aleatoriamente, os íons que se encontram distribuídos na região luminescente serão deslocados para as proximidades da região catódica, sendo então acelerados para a superfície do cátodo. Os íons acelerados poderão ou não colidir com átomos neutros dispersos na região da bainha. Caso este tipo de colisão ocorra pode-se esperar uma reação de troca de carga. Nesta reação, um íon rápido ao colidir com uma espécie neutra captura um elétron desta neutralizando-se. A partir deste momento, teremos uma espécie neutra rápida e um íon recém formado lento. Como consequência da troca de carga, os íons alcançam o cátodo com energia inferior à esperada numa situação onde tais colisões não ocorrem. Outra situação é a ocorrência do bombardeamento da superfície por espécies neutras rápidas. Assim pode-se esperar que os íons ao atingirem o cátodo possuam uma distribuição de energia e não uma energia única (CHAPMAN, 1980).

Quando o íon atinge o cátodo, ou no caso um substrato a ser tratado algumas interações ocorre, conforme ilustrando na FIGURA 6. Essas interações são relevantes para tratamentos termoquímicos, pois o bombardeamento superficial promove a nível atômico alterações microestruturais, como formação de vacâncias, e aquecimento, que favorecem a difusão de átomos nesta superfície. Os choques também são responsáveis pela emissão de elétrons secundários, que serão acelerados em direção a região luminescente. Esses elétrons participarão de maneira importante da manutenção da descarga, promovendo novas reações como dissociações, excitação, ionizações, de extrema importância também para a geração de um ambiente de elevada reatividade (CHAPMAN, 1980).

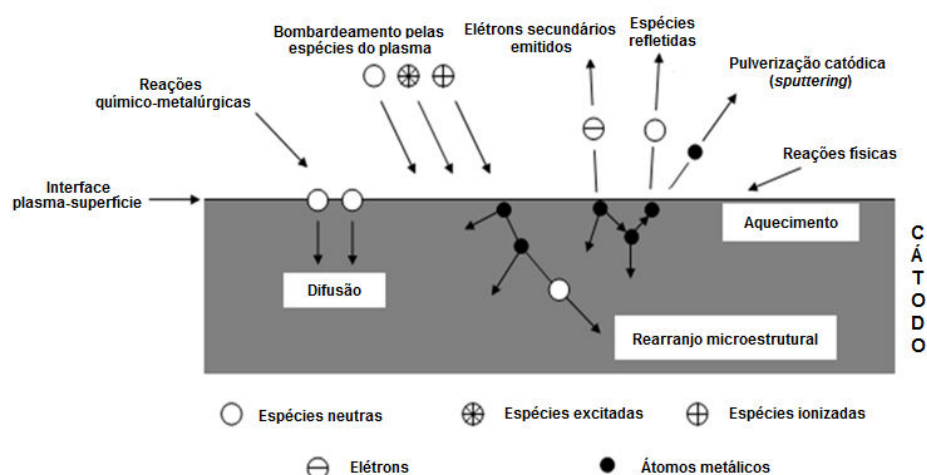


FIGURA 6 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (CHAPMAN, 1980)

É possível também que um íon com elevada energia seja implantado na rede, o que é pouco provável para as condições típicas de tratamento de superfície onde a tensão aplicada é geralmente inferior a 1000 V. Por fim, choques podem ocasionar um rearranjo estrutural com liberação (pulverização catódica – do inglês: *sputtering*) ou não de átomos do cátodo (CHAPMAN, 1980).

Conforme descrito, na região catódica os íons acelerados promovem o transporte de espécies até a superfície, com ou sem colisões e perdem parte da sua energia na colisão com átomos da rede cristalina. As espécies ativas neutras que porventura alcancem a superfície por difusão em fase gasosa podem reagir com a mesma. Na interface plasma-superfície ocorre transferência de massa de fase gasosa para fase sólida, proporcionando um aumento na concentração (potencial químico) dessas espécies na região superficial. Pelas leis de Fick, a difusão destas espécies deve ocorrer através de um processo ativado termicamente, de regiões de maiores concentrações (superfície) para regiões de menores concentrações, ou seja, em direção ao interior do material tratado (FIGUEROA, 2004; WU *et al.*, 2010), efetivando as alterações desejada no tratamento termoquímico.

2.1.5 Difusão de espécies em tratamentos termoquímicos assistidos por plasma

A difusão de uma espécie, quando esta se encontra na superfície pode ocorrer com maior ou menor facilidade dependendo das vias utilizadas. A maior difusividade pode ser relacionada aos *caminhos de alta difusividade* (do inglês: *high-*

diffusivity paths) que são a própria superfície livre, os contornos de grãos e as discordâncias de um material, representados na FIGURA 7. A difusividade será menor para a difusão em volume (do inglês: *lattice diffusion*), onde haverá a influência dos interstícios e das vacâncias presentes no reticulado do metal, além de envolver maior energia de ativação. O processo de difusão pode ser caracterizado pela profundidade de difusão, proporcional a \sqrt{Dt} (MEHRER, 2007), que depende do reticulado, temperatura e vários outros fatores.

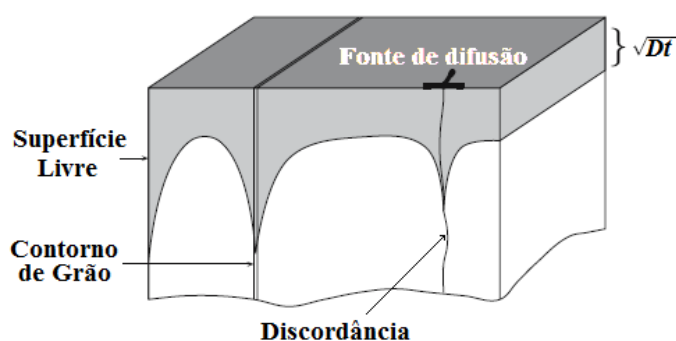


FIGURA 7 - Caminhos de alta difusividade em um sólido cristalino (MEHRER, 2007)

A difusividade para os diferentes caminhos de difusão possíveis obedecem a desigualdade abaixo:

$$D \ll D_{\text{disc.}} \leq D_{\text{cg}} \leq D_{\text{sup.}}$$

onde D é o coeficiente de difusão em volume, e $D_{\text{disc.}}$, D_{cg} , e D_{sup} refere-se ao coeficiente de difusão através das discordâncias, dos contornos de grãos e da superfície, respectivamente (MEHRER, 2007). No caso dos tratamentos a baixa temperatura de aços inoxidáveis martensíticos é esperado que a participação do processo de difusão via contornos de grãos seja importante. Isso se deve a menor energia de ativação e a grande quantidade de contornos de grãos presentes na estrutura deste aço. Visto a grande disponibilidade de interstícios espera-se também que a difusão em volume seja relevante.

Quando as espécies que se difundem são muito menores que os átomos que formam o reticulado elas movimentam-se através da sequência de saltos “quase” aleatórios (*random walk*), por sítios intersticiais livres mais próximos. Esse movimento é “quase” aleatório por que diferentemente dos estados gasoso e líquido, que oferecem maior grau de liberdade de movimentação, o salto através de um

sólido apresenta algumas restrições. Com isso é necessária uma quantidade de energia superior para um átomo intersticial saltar entre dois interstícios da rede cristalina. Esses saltos são individuais e sem efeito de memória, ou seja, pode ocorrer o retorno do átomo à posição em que se encontrava anteriormente ao salto. Dessa forma, a difusão depende da estrutura cristalina, da natureza química do átomo e do mecanismo de difusão. Os mecanismos de difusão do tipo intersticial ou substitucional, comuns em metais cristalinos são descritos segundo Mehrer (2007), como:

Intersticial: compreende a difusão principalmente dos elementos H, N, C, O e algumas vezes o boro, através de interstícios vazios próximos. Neste caso há menor influência de defeitos. São representados na FIGURA 8 os sítios intersticiais para os reticulados CFC e CCC e um esquema da movimentação de um átomo intersticial.

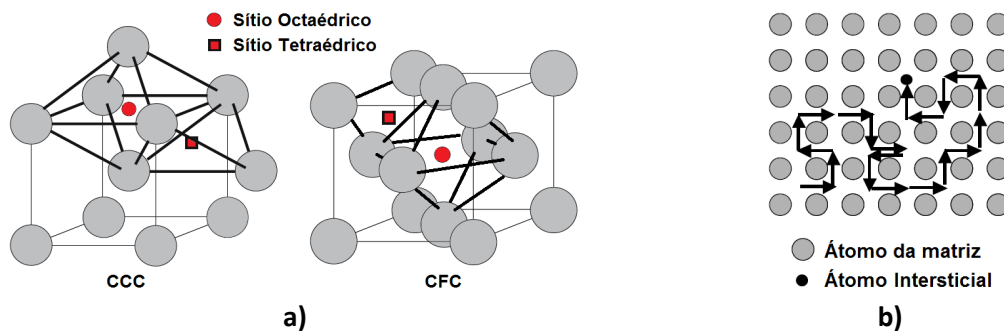


FIGURA 8 - a) Células unitárias CCC e CFC e suas posições intersticiais e b) esquema do mecanismo de difusão intersticial (MEHRER, 2007)

Vacâncias: é o mais importante tipo de defeito atômico induzido termicamente em metais. A difusão por vacâncias é o mecanismo tipicamente predominante para átomos substitucionais (FIGURA 9), onde o movimento deve-se a uma troca mútua de posições entre um átomo e uma vacância próxima.

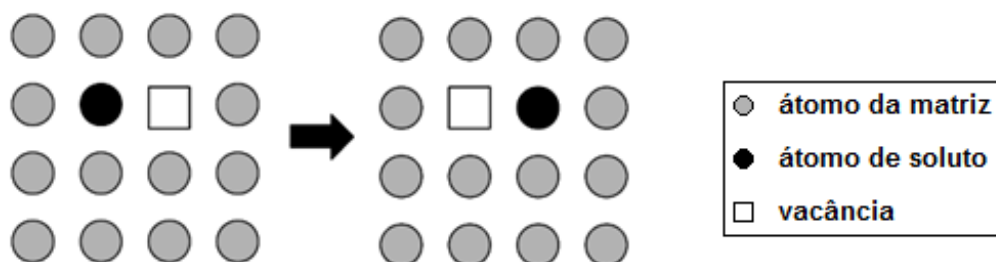


FIGURA 9 - Esquema do mecanismo de difusão por vacância (MEHRER, 2007)

A compreensão dos mecanismos de difusão fornece um melhor entendimento acerca da interação, como no presente trabalho, entre os átomos de ferro e cromo (matriz) e átomos de nitrogênio, carbono e oxigênio (intersticiais). A força motriz fornecida, principalmente pela temperatura promove as alterações estruturais típicas dos tratamentos.

No caso dos tratamentos termoquímicos a baixa temperatura de aços inoxidáveis tem-se a difusão de átomos intersticiais. Com isso procura-se evitar a ativação da difusão do cromo (substitucional), de maneira a enriquecer a superfície em átomos intersticiais sem alterar na distribuição do cromo e provocar a sensitização. Perante isso, na próxima seção serão abordados alguns aspectos dos aços inoxidáveis dando ênfase aos martensíticos, que corresponde ao material de tratamento do presente trabalho.

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são aços alta liga tendo como característica principal a elevada resistência à corrosão. Isto se deve a adição de cromo nas ligas ferrosas em teor mínimo de 10,5 a 12 % em peso na composição dessa classe de aço. Este elemento, quando em contato com o ar promove a formação de uma camada óxida passiva e transparente que protege o material base da oxidação. Essa camada é formada espontaneamente e é auto-regenerativa na presença de oxigênio. É importante salientar que para ser efetivo neste processo o cromo deve-se encontrar em solução sólida na matriz ferrosa. Outros elementos de liga também podem estar presentes em algumas categorias desse tipo de aço. Nos aços inoxidáveis martensíticos, o teor de carbono tem grande importância nas propriedades mecânicas do aço, assim como sobre sua resistência à corrosão. Já nos austeníticos o níquel é um elemento importante, responsável pela estabilização da estrutura austenítica (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Ele tem ainda papel importante da tenacidade do material e na resistência a corrosão em meio ácido não oxidante (TOTTEN, 2006). Para ambientes contendo cloro, como é o caso do ambiente marinho, se faz necessário a introdução de molibdênio nestas ligas para melhorar sua resistência à corrosão por *pitting*.

Dependendo dos elementos de liga presentes e do tratamento térmico a estrutura dos aços inoxidáveis pode ser ferrítica, austenítica ou martensítica, sendo estas as três principais classes de aços inoxidáveis. Neste trabalho, os estudos de nitrocementação serão realizados sobre um aço inoxidável martensítico. Assim, antes de descrever este tipo de aço inoxidável serão discutidos alguns aspectos teóricos fundamentais ao entendimento dos mesmos.

2.2.1 Sistema Fe-Cr

O cromo é um dos elementos cuja adição ao aço promove melhoria significativa de sua resistência à corrosão. Isso se deve ao fato do cromo possuir maior afinidade ao oxigênio se comparado ao ferro, o que favorece a formação de uma camada estável de óxido de cromo (Cr_2O_3). Esta camada é estável, homogênea, aderente e impermeável ao oxigênio. A quantidade mínima de cromo para que o aço seja considerado inoxidável deve ser de 10,5 % em peso, desde que este esteja em solução sólida (este valor varia entre 10,5 e 12%). Para aplicações em ambientes mais agressivos, é necessária a adição de maiores teores de cromo (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

O sistema Fe-Cr (diagrama de fases apresentado na FIGURA 10) é a base para compreensão dos aços inoxidáveis, sendo estes os dois principais elementos constituintes desta classe de aços. Do diagrama de equilíbrio Fe-Cr podemos observar o desaparecimento da fase austenita para teores de cromo superior à 12,7%, apresentando um vasto campo ferrítico de uma solução sólida Fe-Cr. Para concentrações de cromo até 12,7 % em peso, e temperatura na faixa de 831 a 1394 °C encontra-se a região denominada de “lupa” austenítica (γ - Fe). A existência desta região possibilita a realização do tratamento térmico de têmpera, de grande importância nos aços inoxidáveis martensíticos. Assim, realizando um resfriamento brusco a partir de uma temperatura, neste campo a austenita será transformada em martensita. Para teores acima de 12,7 % em cromo a estrutura após resfriamento será completamente ferrítica (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

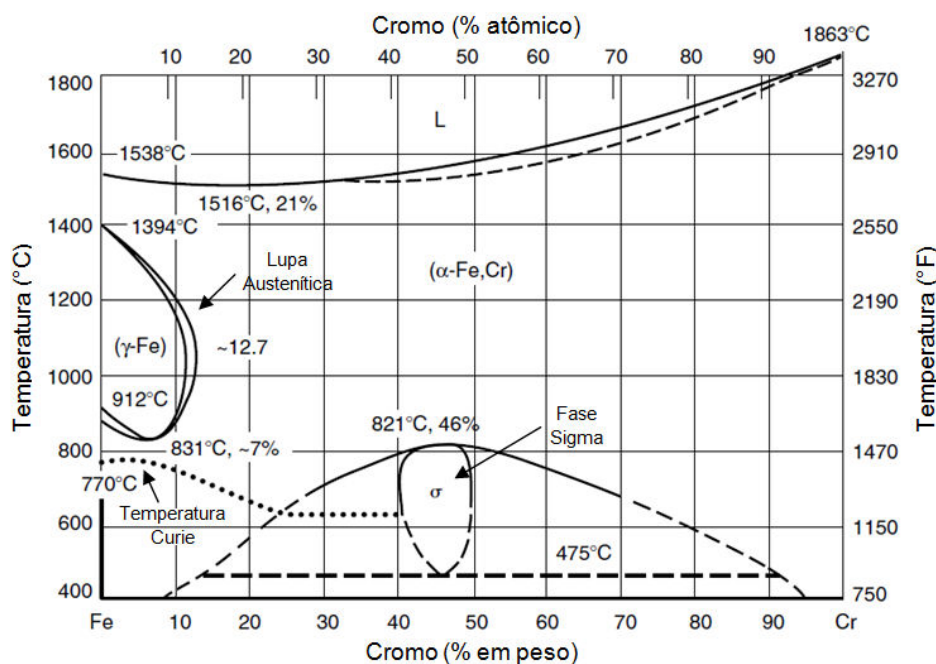


FIGURA 10 - Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr (HANSEN, 1958 apud LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

Outra fase presente no sistema Fe-Cr, a fase sigma, é estável a temperaturas inferiores a 821 °C e teores de cromo superiores a aproximadamente 15%. Nos aços inoxidáveis ela é encontrada principalmente para ligas contendo mais de 20 % em peso de cromo. A fase sigma (σ), que apresenta alta dureza, se presente na estrutura como precipitados, causa fragilidade e com isso torna-se indesejável nos aços. Finalmente, para temperaturas abaixo de 475 °C há a possibilidade de ocorrência do fenômeno da fragilização devido a formação de precipitados ricos em Cr na matriz ferrítica, denominado de alfa primário (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

2.2.2 A influência do carbono nos aços inoxidáveis (Sistema Fe-Cr-C)

No caso dos aços inoxidáveis martensíticos, o carbono é um elemento fundamental para as propriedades mecânicas, pois é conhecido que a dureza da martensita depende principalmente do teor desse elemento. Além disto, ele é um elemento gamagênio e contrapõe o efeito alfaagênio do cromo, contribuindo para a expansão da lupa austenítica para teores superiores a 12,7% de Cr. Em presença de cromo há a tendência de formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 , onde

“M” (átomo metálico) é predominantemente Cr, mas também podem ocorrer ligações com o ferro. Nos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, para cada átomo de carbono existem cerca de quatro átomos metálicos ligados a ele. Consequentemente, a precipitação destes carbonetos, com aproximadamente 80% de cromo faz com que átomos deste elemento deixem de estar em solução sólida, reduzindo assim o teor de cromo da matriz e contribuindo para a redução da resistência à corrosão do material. Por esse motivo, alguns aços inoxidáveis de baixo carbono são produzidos, onde se mantém o teor de carbono abaixo de 0,04 % em peso (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Com a introdução do carbono ocorre uma modificação no diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr, com uma expansão na lupa austenítica. Com isso é favorecida a formação da estrutura martensítica sob rápido resfriamento, até temperatura próxima da ambiente a partir desta fase. Como exemplo na FIGURA 11, a adição de 0,013 % de carbono (com 0,015 % de N) amplia a lupa austenítica para concentrações de Cr de até 17,5 %, em temperaturas próximas de 1050 °C. Para teores superiores de carbono a região austenítica é ampliada ainda mais (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

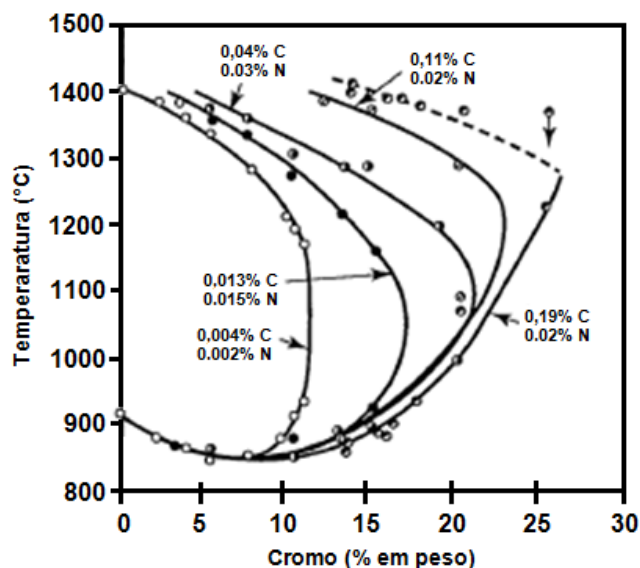


FIGURA 11 - Efeito do carbono sobre o campo austenítico em aços inoxidáveis (BAERLACKEN, 1958 *apud* LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

Para o estudo do equilíbrio e transformações de fases de um aço inoxidável é possível utilizar diagramas pseudobinários, que são representações em duas dimensões do sistema ternário Fe-Cr-C. Com a variação do teor de carbono, a distribuição dos campos de fases sofre sensíveis alterações (ver FIGURA 12). Com

base nestes diagramas pseudobinários pode-se prever os tipos de carbonetos e fases metálicas que são estáveis para uma dada composição e temperatura. As informações sobre o limite de solubilidade do carbono para uma dada quantidade de cromo permitem um melhor controle dos tratamentos térmicos. (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

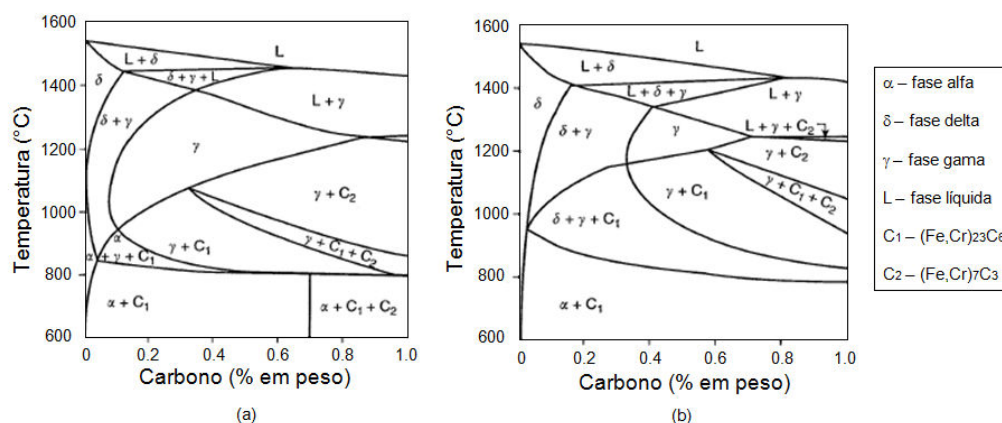


FIGURA 12 - Diagramas de fase pseudobinários Fe-Cr-C, com concentrações de cromo de a) 13 % e b) 17 % (CASTRO e TRICOT, 1962 *apud* LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

Além do carbono e do cromo, a presença de elementos formadores de carbonetos tem influência nas características dos aços inoxidáveis. Entretanto, com exceção do molibdênio e níquel, outros elementos de liga não são encontrados em aços inoxidáveis martensíticos. A maior ocorrência está na classe dos austeníticos, que pode apresentar em solução o nióbio, o titânio, o tungstênio, o tântalo e o vanádio. Geralmente estes formam carbonetos e são responsáveis por estabilizar o carbono e evitar o efeito da sensitização e a corrosão intergranular. Também servem para elevar a resistência mecânica à elevadas temperaturas (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

2.2.3 A influência do nitrogênio nos aços inoxidáveis

Outro elemento que também pode combinar-se com o cromo é o nitrogênio formando nitretos do tipo CrN ou Cr_2N . O nitrogênio está usualmente presente como uma impureza nos aços inoxidáveis. Similar ao carbono, o nitrogênio é um elemento estabilizador da austenita e forte agente de reforço em solução sólida para aços austeníticos. A solubilidade do nitrogênio em aços inoxidáveis é relativamente baixa,

particularmente na fase ferrita (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Conforme a quantidade de nitrogênio varia sua interação com o cromo se modifica. Até 5,6 % em massa o cromo possui uma interação intermediária com o nitrogênio e acima desse valor a interação é forte (PINEDO, 2004^b). A consequência disto é a tendência de precipitação de nitretos de cromo em contornos de grão, empobrecendo o teor de cromo nestas regiões e reduzindo a resistência a corrosão do aço.

Nos tratamentos de nitretação e nitrocementação à baixa temperatura dos aços inoxidáveis é possível adicionar elevados teores de nitrogênio em solução sólida sem que a precipitação de nitretos ocorra. Com isso, a dureza da camada tratada aumenta consideravelmente, podendo passar de 1200 HV, sem perda da resistência a corrosão. Isto ocorre porque o tratamento é realizado em estado de paraequilíbrio, onde os átomos de nitrogênio (intersticiais) têm mobilidade considerável. Eles podem difundir ao mesmo tempo em que os átomos de cromo (substitucionais) permanecem praticamente imóveis, o que impede a formação de um núcleo estável de nitreto.

2.2.4 Aços inoxidáveis martensíticos

Na TABELA 1 são apresentadas as composições químicas, segundo a norma ASTM A276, de alguns dos principais aços inoxidáveis do tipo martensítico. Os percentuais de elementos químicos estão representados dentro de uma faixa de composição ou em porcentagem máxima quando uma faixa não é especificada.

TABELA 1 - Composição dos principais aços inoxidáveis martensíticos (ASTM A276, 2010)

Tipo	UNS n°	Composição química (% em peso)					
		C	Cr	Mn	Si	Ni	Outros
403	S40300	0.15	11.5-13.0	1.00	0.50	-	-
410	S41000	0.15	11.5-13.5	1.00	1.00	-	-
414	S41400	0.15	11.5-13.5	1.00	1.00	1.25-2.50	-
420	S42000	0.15 mín.*	12.0-14.0	1.00	1.00	-	-
431	S43100	0.20	15.0-17.0	1.00	1.00	1.25-2.50	-
440A	S44002	0.60-0.75	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
440B	S44003	0.75-0.95	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
440C	S44004	0.95-1.20	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo

* teores máximos em até 0,3

Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser divididos em três subgrupos segundo seu teor de carbono (TOTTEN, 2006):

- a) aços com baixo teor de carbono (AISI 403, AISI 410), com microestrutura martensítica do tipo agulhas, utilizado em aplicações estruturais;
- b) aços com médio teor de carbono (AISI 420), com microestrutura martensítica muito fina. Aplicado em componentes odontológicos, cutelaria, indústria plástica e de vidros, e;
- c) aços com alto teor de carbono (AISI 431, AISI 440x), com microestrutura martensítica refinada. Uso em facas militares, por exemplo.

Os aços inoxidáveis martensíticos são obtidos através da transformação alotrópica da austenita em martensita. Para que isto ocorra o resfriamento deve partir de uma temperatura onde a austenita seja estável até uma temperatura bem abaixo da temperatura de transformação. O resfriamento deve ser suficientemente rápido para evitar a transformação de fase de equilíbrio que levaria à formação de ferrita e carbonetos. Para esta classe de aços, normalmente, isto pode ser obtido por resfriamento ao ar após austenitização da peça (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). A TABELA 2 sintetiza algumas faixas de temperatura para tratamentos térmicos e as respectivas durezas esperadas após os mesmos, para alguns aços desta classe.

TABELA 2 - Condições de tratamentos térmicos dos principais aços inoxidáveis martensíticos (ASM HANDBOOK, 1991)

Tipo (AISI)	Austenitização		Revenimento	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Dureza (HRC)
	Temperatura (°C)	Meio de Resfriamento	Temperatura (°C)		
403, 410	925 a 1010	ar ou óleo	565 a 605	760 a 965	25 a 31
			205 a 370	1105 a 1515	38 a 47
414	925 a 1050	ar ou óleo	595 a 650	760 a 965	25 a 31
			230 a 370	1105 a 1515	38 a 49
416	925 a 1010	óleo	565 a 605	760 a 965	25 a 31
			230 a 370	1105 a 1515	35 a 45
420	980 a 1065	ar ou óleo	205 a 370	1550 a 1930	48 a 56
431	980 a 1065	ar ou óleo	565 a 605	860 a 1035	26 a 34
			230 a 370	1210 a 1515	40 a 47
440A	1010 a 1065	ar ou óleo	150 a 370	-	49 a 57
440B	1010 a 1065	ar ou óleo	150 a 370	-	53 a 59

A resistência mecânica para esse tipo de aço pode variar entre 275 MPa (na condição recozida) a até 1900 MPa (após têmpera e revenimento). Comparado a outras categorias de aços inoxidáveis, os martensíticos podem apresentar alto teor

de carbono (até 1,2 % em peso) e teor de cromo entre 11,5 a 18% em peso (ver TABELA 1). No processo de recozimento em temperatura próxima de 760 °C, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos fica comprometida pela precipitação de carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6). Assim, o cromo acaba sendo retirado de solução sólida ficando abaixo do mínimo (10,5 % em peso) para conferir a resistência à corrosão do aço. Por esse motivo, o tratamento de austenitização seguido por têmpera e revenimento é estritamente necessário, com a finalidade de dissolver os carbonetos Cr_{23}C_6 e outros, distribuindo o cromo e carbono que no resfriamento ficam retidos na estrutura da martensita. Isso se reflete no aumento da dureza e na resistência mecânica, ao desgaste e a abrasão (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). A maior disponibilidade do cromo após austenitização e têmpera favorece a formação/regeneração do filme passivo de óxido protetor melhorando a resistência à corrosão deste material. A FIGURA 13 relaciona a dureza obtida após os principais tratamentos térmicos realizáveis nessa classe de aço. Como nos aços ao carbono, o teor desse elemento influencia no endurecimento final dos martensíticos.

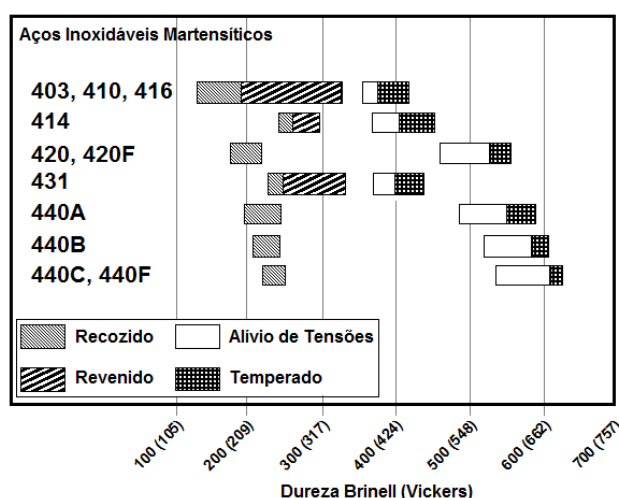


FIGURA 13 - Efeito dos tratamentos térmicos na dureza final dos principais aços inoxidáveis martensíticos (Adaptado de ASM HANDBOOK, 1991)

A limitada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos, como descrito anteriormente é atribuída aos baixos teores de cromo e a presença do carbono, se comparado as outras classes de inoxidáveis. Com isso, algumas aplicações típicas para componentes desse tipo de aço vão desde ferramentas e instrumentos cirúrgicos, moldes para injeção de polímeros e vidros, componentes estruturais, tubos para vapores e gases, pás de turbinas para operação em baixas temperaturas, hidroturbinas, tubulações e válvulas na indústria petrolífera (KIM et

al., 2003; PINEDO e MONTEIRO, 2004). As aplicações em ambientes marinhos são limitadas por sua moderada resistência à corrosão. Outro aspecto relevante na aplicação destes aços é a temperatura de operação, devido ao teor de elementos de liga presentes e de sua estrutura metaestável. Os limites de operação destes aços estão em temperaturas entre 400 a 650 °C. Acima desse valor inicia-se a degradação das propriedades mecânicas e de resistência a corrosão (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

2.2.5 Metalurgia física do aço inoxidável martensítico AISI 420

Com o auxílio do diagrama pseudobinário para o aço 420 é possível prever a estabilidade das fases no resfriamento desde a fase líquida até a temperatura ambiente. Para o aço AISI 420 (FIGURA 14), a composição aproximada é de 13 % em peso de cromo e 0,15 % em peso de carbono. Com isso, a austenitização completa do material pode ser realizada em temperaturas entre 960 a 1250 °C. A precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ inicia-se na temperatura abaixo de 960 °C e em temperatura ambiente esse carboneto encontra-se disperso numa matriz ferrítica se o resfriamento for realizado em condições de equilíbrio (resfriamento lento).

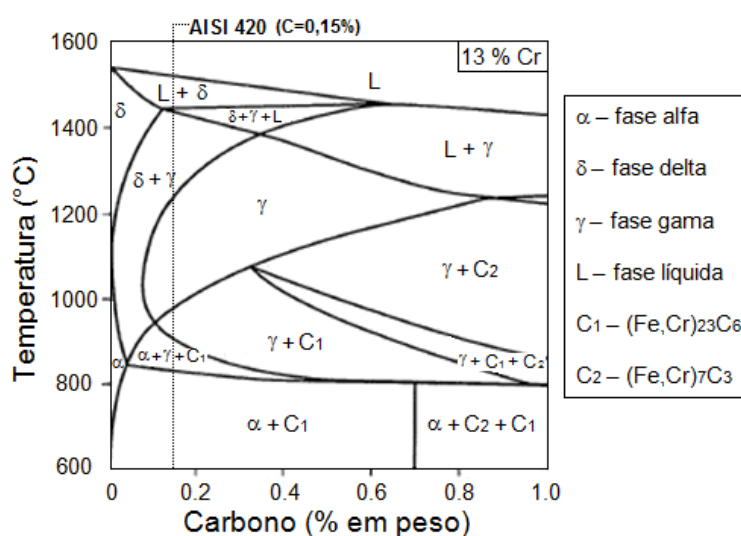


FIGURA 14 - Diagrama pseudobinário Fe-C para 13 % de cromo com destaque o percentual de carbono do aço inoxidável AISI 420 (CASTRO e TRICOT, 1962 *apud* LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

Em temperaturas próximas a 1050 °C a dissolução de carbonetos é mais efetiva, o que contribui para a disponibilidade de cromo e carbono distribuídos em solução sólida (PINEDO, 2004^a; ISFAHANY *et al.*, 2011; SCHEUER, 2011). O tempo de austenitização não possui influência significativa quando comparado à temperatura do processo, sendo indicados tempos de 30 a 60 minutos, conforme a dimensão da peça (ASM HANDBOOK, 1991).

No trabalho de Scheuer (2011) utilizando o aço AISI 420 do mesmo lote do estudo proposto no presente trabalho foram realizados testes de têmperas com diferentes temperaturas de austenitização (950, 1000 e 1050 °C). A análise por DRX revelou alterações estruturais (FIGURA 15) comprovando a maior dissolução de carbonetos devido ao acréscimo na temperatura de austenitização. Conforme o difratograma (FIGURA 15b), a maior dissolução dos carbonetos favorece a maior disponibilidade de carbono em solução sólida na austenita, que promoveu maior concentração de carbono na martensita, resultando no aumento na dureza das amostras temperadas.

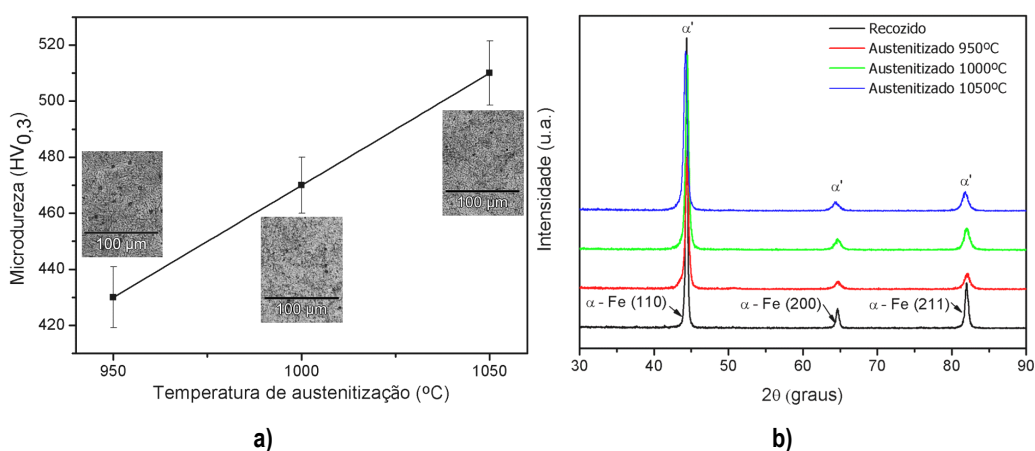


FIGURA 15 - Tratamento térmico do aço AISI 420: a) efeito da temperatura de austenitização sobre a microdureza e microestrutura e b) difratograma de raios-X. Tempo de permanência no forno de 30 minutos com resfriamento em óleo (SCHEUER, 2011)

No mesmo trabalho (Scheuer, 2011) após adoção da condição de austenitização a 1050 °C foram avaliadas três condições de revenimento: 400, 450 e 500 °C. O revenimento reduziu significativamente a dureza obtida na têmpera, principalmente em temperaturas acima de 450 °C, o que pode ser atribuído ao coalescimento do carboneto Cr₂₃C₆. Os valores encontrados pelo autor vão de encontro com a literatura técnica, conforme FIGURA 16.

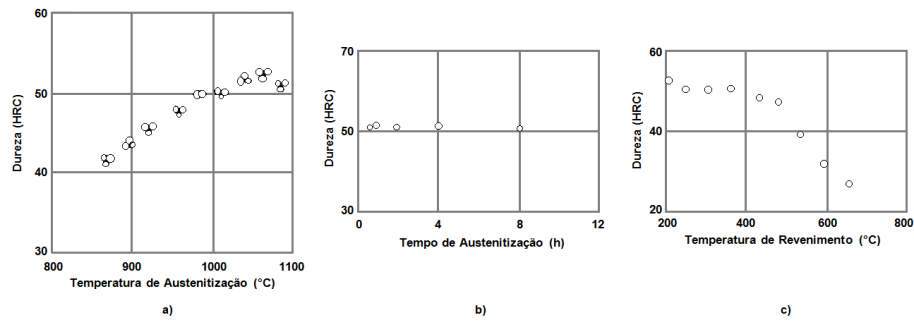


FIGURA 16 - Tratamento térmico do aço AISI 420 com efeito dos parâmetros: a) temperatura e b) tempo de austenização, com posterior revenimento a 480 °C por 4 horas, e c) temperatura de revenimento (Adaptado de ASM HANDBOOK, 1991)

Para condições de resfriamento rápido da austenita, fases metaestáveis como a martensita podem se formar. Para o AISI 420 a obtenção da martensita poderá ocorrer até mesmo no resfriamento a ar (PINEDO, 2004^a; LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Na FIGURA 17 é apresentado um diagrama de resfriamento contínuo para o aço inoxidável martensítico AISI 420. A obtenção da estrutura martensítica, sem a ocorrência de precipitações, para esse tipo de aço é possível em tempos relativamente longos, com temperatura de início de formação da martensita em 275 °C.

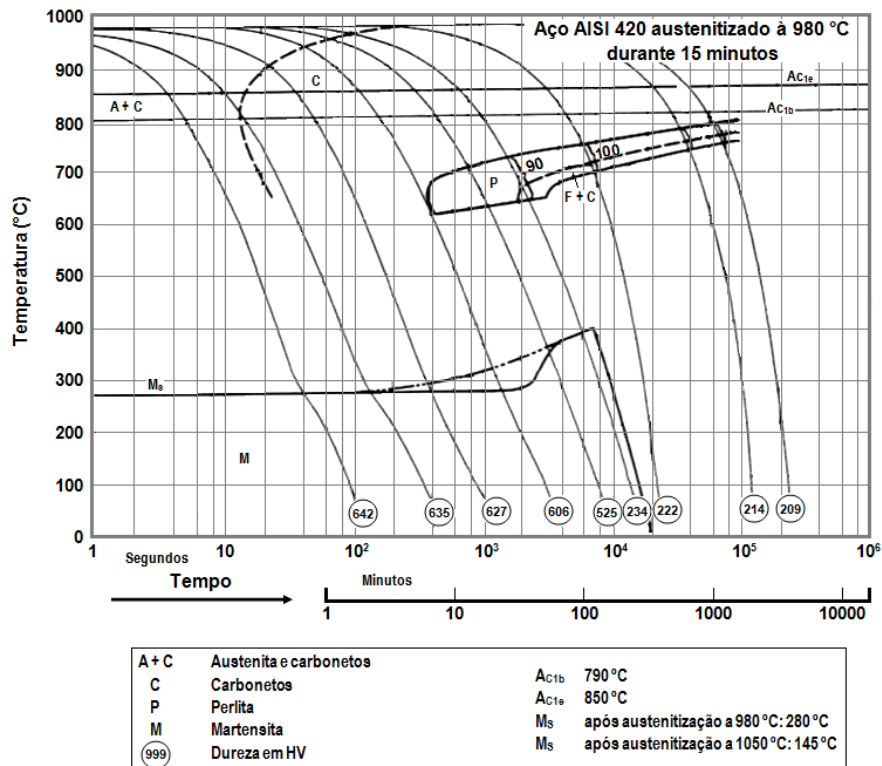


FIGURA 17 - Diagrama de resfriamento contínuo para o aço inoxidável martensítico AISI 420 (Adaptado de ATLAS ZUR WARMEBEHANDLUNG DER STAHL, 1954)

A transformação martensítica geralmente está completa a 100 °C abaixo da temperatura de início da transformação (LIPPOLD e KOTECKI, 2005), o que para o AISI 420 ocorre próxima de 150-170 °C. A FIGURA 18 demonstra as propriedades relativas ao aço AISI 420 após diferentes condições de revenimento.

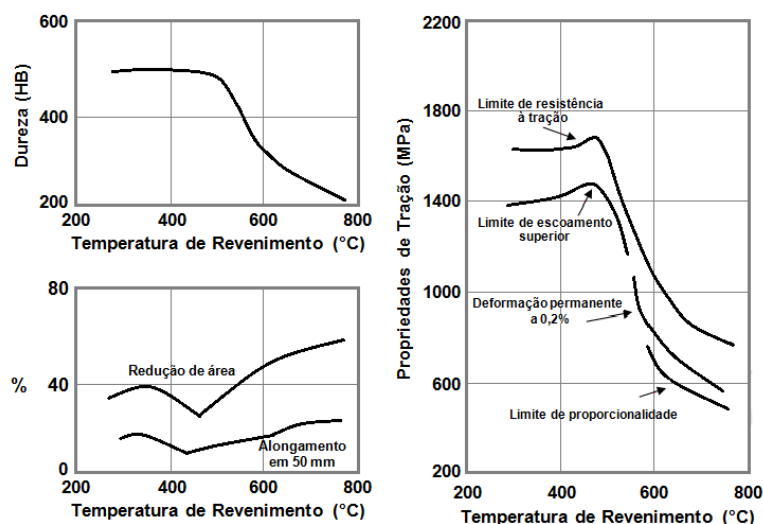


FIGURA 18 - Propriedades do aço AISI 420 após tratamento de revenimento em diferentes temperaturas (adaptado de ASM HANDBOOK, 1991)

Da figura 18, no intervalo de temperaturas entre 300 a 500 °C, mesmo o aço AISI 420 apresentando um patamar de dureza pouco variável, outras propriedades do material apresentam diferentes comportamentos conforme a temperatura de tratamento do revenimento, evidenciando a fragilização no revenimento. As características adquiridas após os tratamentos térmicos de austenitização, têmpera e revenimento são relevantes para a aplicação do aço AISI 420. Muitos tratamentos complementares como cementação, nitretação e nitrocementação promovem alterações nas propriedades da superfície tratada, principalmente na dureza, o que aumenta as possibilidades de aplicações e favorece o aumento na vida útil de componentes mecânicos. Esses tratamentos serão abordados na sequência.

2.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Dentre as técnicas de modificação de superfície, os tratamentos termoquímicos são bastante aplicados industrialmente. O tratamento termoquímico consiste em submeter um metal a condições favoráveis de temperatura e composição química do ambiente, que pode ser por via sólida, líquida ou gasosa,

por determinado tempo. Como resultados, através de alterações da composição química da superfície são obtidas alterações na superfície que conferem, por exemplo, aumento na dureza e na resistência mecânica mantendo ao mesmo tempo o núcleo do material dúctil e tenaz (BELL *et al.*, 2000). Os principais tratamentos conhecidos são a cementação, a nitretação, a cianetação, a carbonitretação e a nitrocementação.

A cementação é o processo mais antigo, que consiste na difusão do carbono a temperaturas elevadas (geralmente entre 850 a 950 °C), podendo ser realizado em meios sólidos (carvão + ativador), líquidos (mistura de sais, cloretos e carbonatos) ou gasosos (hidrocarbonetos como CH₄, C₃H₈ e C₄H₁₀) como fonte de carbono. O resultado obtido é uma superfície extremamente dura, com aumento do teor de carbono. Após esse processo geralmente uma têmpera é realizada para complementação das alterações superficiais com a formação de martensita. A cementação é indicada para aços com baixo teor de carbono e baixa liga, pois a maior quantidade de elementos de liga influencia na difusão do carbono e consequentemente, na formação das camadas.

A nitretação consiste na introdução de nitrogênio na superfície, geralmente a temperaturas inferiores ao tratamento de cementação (500 a 570 °C), produzindo compostos do tipo Fe₂₋₃N (fase ϵ) e Fe₄N (fase γ') ou introduzindo nitrogênio em solução sólida. Atualmente, a nitretação é um processo bastante difundido industrialmente, principalmente pela possibilidade de aumento considerável na dureza, com valores acima da obtida pela cementação. Também há um aumento na resistência ao desgaste, a fadiga e a corrosão. Os elementos presentes no aço, como alumínio, cromo, molibdênio e outros, influenciam na formação de nitretos estáveis na temperatura de tratamento e consequentemente, na espessura da camada formada. Alguns dos aços submetidos a esse tratamento são os de baixa liga com Al, média liga com Cr (41xx e 43xx), aços ferramenta (H11 a H13) e aços inoxidáveis ferríticos, martensíticos e austeníticos.

Tanto a cianetação quanto a carbonitretação são processos envolvendo a difusão conjunta do carbono e nitrogênio, em temperaturas de 700 a 900 °C e tempo de tratamento de até 3 horas. A cianetação ocorre mediante banhos de sais fundidos como cianetos, carbonatos e cloretos de sódio. A carbonitretação é feita em fase

gasosa. Os aços típicos de aplicação nesses processos são os ao baixo carbono e os ligados das séries 41xx, 43xx, 51xx e 86xx.

Quando os tratamentos de cementação e nitretação por plasma são aplicados a aços inoxidáveis, o processo e os mecanismos de endurecimento podem ser bastante diferentes dos tratamentos "convencionais". Se realizados nas temperaturas usualmente aplicadas para aços baixa liga ocorre a precipitação de nitretos e/ou carbonetos de cromo. Com isso há a redução no teor de cromo em solução sólida, o que afeta seriamente a resistência à corrosão da camada tratada. Para superar esta limitação surgiram os tratamentos a baixa temperatura, normalmente abaixo de 450 °C, onde o carbono e/ou nitrogênio causam endurecimento por formação de uma solução sólida supersaturada desses elementos intersticiais. Nestas condições os tratamentos ocorrem em estado de paraequilíbrio, pois os átomos de cromo têm mobilidade desprezível enquanto os átomos intersticiais (N e C) difundem na rede cristalina do aço inoxidável. Como resultado obtém-se camadas tratadas com durezas que podem superar as durezas obtidas por tratamentos a temperatura mais elevada.

Como exemplo, em tratamentos termoquímicos por plasma nos aços inoxidáveis austeníticos, a diferença na difusão dos elementos intersticiais carbono e nitrogênio ditam as alterações superficiais promovidas pelos tratamentos. Devido a maior difusividade do carbono em solução sólida, para a cementação a camada é menos dura, mais espessa e apresenta certa ductilidade. Já na nitretação, a camada é mais dura, fina e frágil. A maior interação do nitrogênio (comparado com o carbono) com o cromo explica sua menor difusividade (THAIWATTHANA *et al.*, 2002).

2.3.1 Tratamento termoquímico de nitrocementação

A nitrocementação surgiu procurando formar camadas de carbonitretos monofásicas, com o intuito de evitar as camadas bifásicas comumente formadas na nitretação. Com isso, nesses tratamentos conduzidos a baixa temperatura o objetivo é aliar as características de transição suave entre uma superfície dura e núcleo dúctil da cementação, com a dureza e resistência ao desgaste da nitretação num

mesmo tratamento. A nitrocementação por plasma é uma variante da nitretação por plasma.

Muitas vezes, mesmo na literatura técnica, o processo de nitrocementação é confundido com o processo de carbonitretação. Este último é uma variação do processo de cementação, enquanto o primeiro é uma variação do processo de nitretação. Na carbonitretação são utilizados precursores dos elementos para o carbono e nitrogênio, em fase gasosa ou líquida, numa faixa de temperatura entre 700 a 900 °C. Após este tratamento as peças necessitam de têmpera e revenimento para se atingir a dureza desejada. Além disto, alguns dos problemas relacionados a este tratamento estão no descarte de sais tóxicos como cianetos (no caso do banho de sal), e a significativa quantidade de gases, fumaças e o risco de explosões pelos combustíveis utilizados para o tratamento por via gasosa (BELL *et al.*, 2000). Como neste trabalho o enfoque está somente na nitrocementação, outros detalhes da técnica de carbonitretação não serão mais abordados.

Na FIGURA 19 pode ser observado o efeito de endurecimento obtido por três diferentes tratamentos conduzidos a baixa temperatura de um aço inoxidável austenítico. A cementação produz um aumento de duas vezes na dureza superficial do aço em questão (de 400 para 800 HV), apresentando uma transição suave desde a superfície até o núcleo do aço. Para a nitretação, o efeito de endurecimento é maior, mas com uma queda abrupta na dureza a poucos micrometros da superfície. Com a nitrocementação é possível conciliar o aumento na dureza superficial com uma transição suave de dureza entre a superfície e o núcleo da peça tratada. Um efeito disto é uma melhor distribuição de tensões internas, quando um aço tratado for solicitado por esforços superficiais (CHENG *et al.*, 2005).

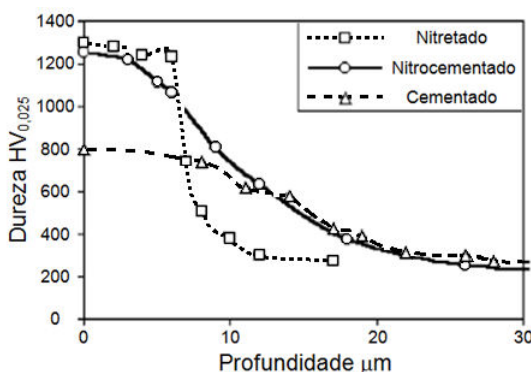


FIGURA 19 - Perfil de dureza para tratamentos por plasma no aço inoxidável austenítico AISI 316, todos efetuados à 450 °C durante 12 horas (CHENG *et al.*, 2005)

Um dos trabalhos pioneiros realizados de "nitrocementação" por plasma a baixa temperatura reporta-se à Leyland e co-autores (1993) em um aço inoxidável martensítico endurecido por precipitação 17/4 PH. A pesquisa envolveu tratamentos de nitretação, cementação e combinação de ambos, com a nitretação à 420 °C e sequencialmente uma cementação à 320 °C num tempo total de 60 h. A camada e zona de difusão formadas apresentaram 60 µm de espessura. A partir deste trabalho, diversos outros utilizaram a nitrocementação por plasma para tratamento de aços inoxidáveis.

O processo de nitrocementação assistida por plasma é similar ao processo da nitretação ou cementação por plasma, no que tange a dissociação, transporte e a difusão dos átomos de carbono e nitrogênio. Os parâmetros tempo, temperatura, pressão, tensão aplicados no tratamento influenciam na dissociação de moléculas e na taxa de difusão dos elementos N e C e consequentemente, na espessura da camada tratada.

Uma das vantagens no processo assistido por plasma se comparado ao gasoso está na redução no consumo e emissão de gases, que é da ordem de 500 a 5000 vezes menor para gases tóxicos como NO e NO₂. Também não há a grande geração de ruídos e resíduos tóxicos, colaborando para um ambiente industrial menos insalubre. Do ponto de vista econômico pode-se destacar a redução do tempo de tratamento, do volume de gases utilizados (cerca de 10 vezes menor) e da energia consumida no tratamento (BELL *et al.*, 2000). Uma aplicação do plasma é no tratamento de peças de sistemas rotativos como bombas, lâminas e rotores, que estão sujeitos a fluídos que contém partículas que aceleram o processo corrosivo e o desgaste em aços inoxidáveis martensíticos devido a sua baixa dureza (XI *et al.*, 2008^a). Por fim há um melhor controle sobre a metalurgia da superfície (PINEDO, 2004^b) e a peça tratada apresenta mínimas deformações (FIGUEROA, 2004), quando comparada aos processos tradicionais.

Tendo em vista a importância dos aços inoxidáveis, diversas técnicas foram desenvolvidas para aperfeiçoar suas propriedades de superfície, dentre as quais pode ser citada a técnica de tratamento termoquímico a baixa temperatura assistida por plasma. Neste contexto, nas seções seguintes serão apresentados aspectos

envolvendo a introdução dos elementos nitrogênio e carbono na formação de fases nesse tipo de aço.

2.3.2 Aspectos relevantes na formação de camadas nitrocementadas

A nitrocementação é o processo termoquímico que tem por objetivo enriquecer a superfície tratada simultaneamente com os elementos carbono e nitrogênio. A intenção é introduzir esses elementos em solução sólida ou formação de carbonitreto, especialmente o ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{N,C})$, de reticulado hexagonal compacto. Esse carbonitreto forma-se logo acima de outra região enriquecida com a difusão do nitrogênio e carbono ou sobre o carbonitreto γ' - $\text{Fe}_4(\text{N,C})$, dependendo do teor de carbono (BELL *et al.*, 2000). Se a concentração de carbono e temperatura de tratamento for adequada é possível evitar a formação de γ' - $\text{Fe}_4(\text{N,C})$. A formação destes compostos (carbonitreto) confere um aumento na dureza e resistência ao desgaste da superfície tratada.

O esquema apresentado na FIGURA 20 sintetiza a nucleação e formação de uma camada de compostos para um tratamento de nitretação utilizando como fonte de nitrogênio a amônia. Uma vez a matriz saturada em nitrogênio em solução sólida, os nitretos do tipo γ' - Fe_4N podem ser nucleados na superfície em tratamento. Com o transcorrer do tempo, com a saturação da fase γ' , inicia-se a formação da fase ϵ - Fe_{2-3}N sobre os nitretos γ' previamente nucleados e essas ilhas vão coalescendo até a formação de uma camada com duas regiões distintas ($\epsilon + \gamma'$) (TOTTEN, 2006).

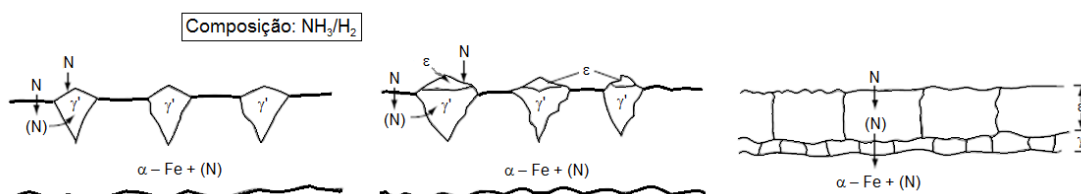


FIGURA 20 - Esquema do processo de formação da camada de compostos em um tratamento de nitretação (SOMER, 1992 *apud* TOTTEN, 2006)

Em um tratamento de nitrocementação, o mecanismo de formação da camada de compostos segue a mesma sequência de formação, entretanto com o

carbono participando do processo de difusão e formação de carbonitretos numa camada bifásica.

2.3.3 Diagramas de transformações de fases importantes para o tratamento de nitrocementação

Para o entendimento do processo de nitrocementação será apresentado o diagrama binário Fe-N seguido da apresentação de uma secção isoterma do diagrama ternário Fe-N-C. Deve-se ressaltar que, em se tratando do aço AISI 420 o cromo com o mínimo 12 % da liga também terá influência no processo.

O diagrama de fases binário Fe-N é apresentado na FIGURA 21 mostrando o limite de solubilidade do nitrogênio nas fases α e γ em função da temperatura.

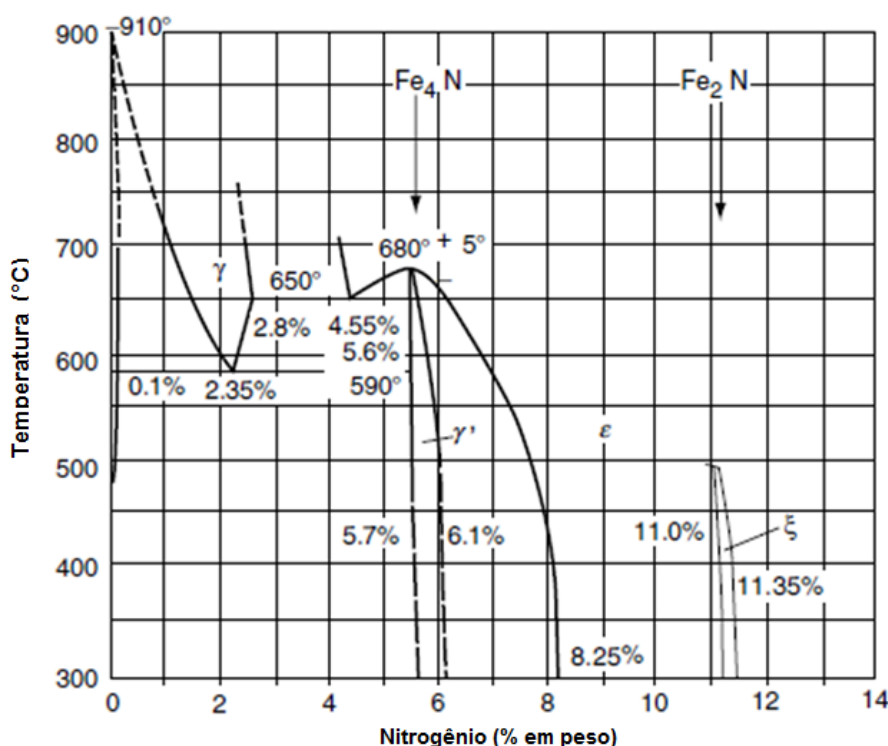


FIGURA 21 - Diagrama de equilíbrio Fe-N (HANSEN, 1958 apud TOTTEN, 2006)

A fase γ' – Fe_4N é estável na estreita faixa entre 5,7 a 6,1 % de nitrogênio, para temperaturas de até 680 °C, tipicamente presente para tratamentos de nitretação e nitrocementação. O arranjo cristalino para essa fase é do tipo cúbica de

face centrada, com o átomo intersticial do nitrogênio ocupando o centro do cubo e assim mantendo uma equidistância entre os átomos de ferro.

Ultrapassando o limite de solubilidade de nitrogênio em γ' (6 % em peso a 500 °C) inicia-se a formação de nitretos ε - Fe_{2-3}N . Abaixo da isoterma eutetóide (590 °C), a existência da fase ε - Fe_{2-3}N ocorre a partir de 7 % em peso de nitrogênio, variando com a temperatura (8,25% de N a 300 °C). Tendo essa fase uma estrutura hexagonal compacta, para o caso de nitrocementação esta será deformada quando átomos de nitrogênio e carbono preenchem as posições intersticiais. Para essa fase, a estrutura possui seis sítios vazios por malha hexagonal no qual os átomos de nitrogênio e carbono podem estar localizados (FIGURA 22) formando carbonitretos que conferem alterações nas propriedades do material tratado.

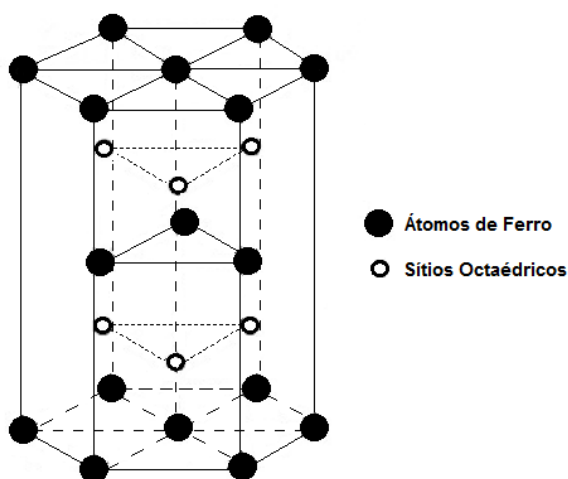


FIGURA 22 - Estrutura hexagonal compacta de carbonitretos ε - $\text{Fe}_{2-3}(\text{N,C})$ (EL HAJJAJI, 1983 apud SILVA, 2003)

A distinção entre o arranjo $\text{Fe}_2(\text{N,C})$ ou $\text{Fe}_3(\text{N,C})$ ocorre conforme o preenchimento e posicionamento dos átomos de nitrogênio e/ou carbono. Para os tratamentos de nitrocementação pelo processo por plasma, a faixa de trabalho fica entre 350 a 560°C dependendo do material e dos objetivos dos tratamentos. A FIGURA 23 apresenta uma seção isoterma a 500 °C do diagrama ternário Fe-C-N, importante no entendimento da nitrocementação.

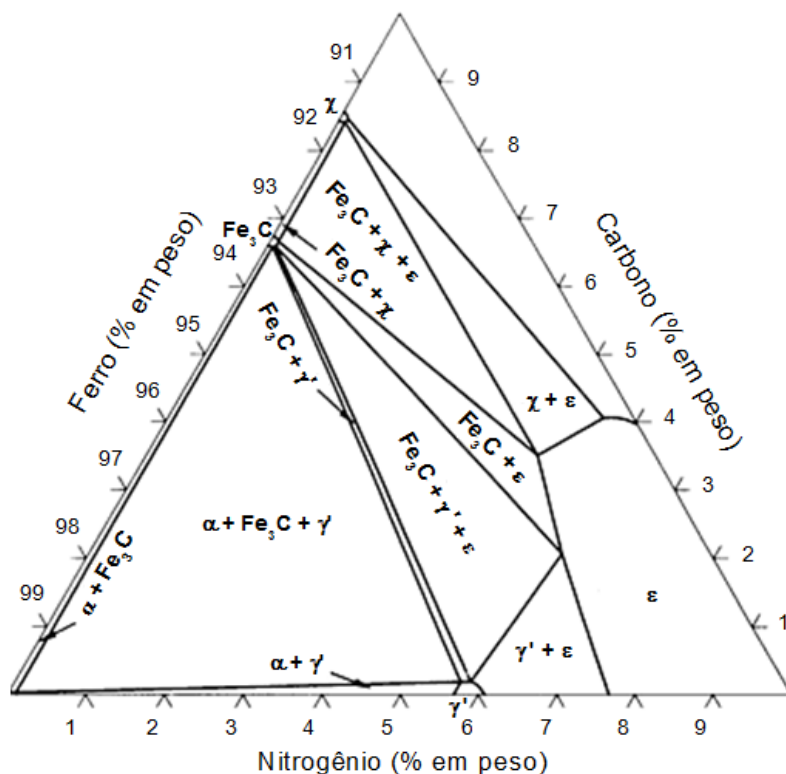


FIGURA 23 - Seção isoterma a 500 °C do diagrama ternário Fe-N-C (RAGHAVAN, 1987 *apud* ASM HANDBOOK, 1991)

Do diagrama ternário observa-se que a proporção entre nitrogênio e carbono afeta de maneira importante a formação de fases, o que influenciará as características finais da camada nitrocementada. Maiores proporções de carbono tende a formar compostos de cementita e outros carbonetos, entre eles a fase intermetálica χ (chi). Com o nitrogênio sobressaindo na mistura, as fases preferenciais são do tipo ϵ e γ' , típicas dos tratamentos de nitrocementação.

O potencial químico de carbono na atmosfera de tratamento dita qual fase se sobrepõe na formação da camada de compostos. Na FIGURA 24 é apresentado um diagrama apresentando as fases estáveis a 580°C para diferentes teores de C e N, conforme proposto por Slycke (1988 *apud* BELL *et al.*, 2000, p. 16).

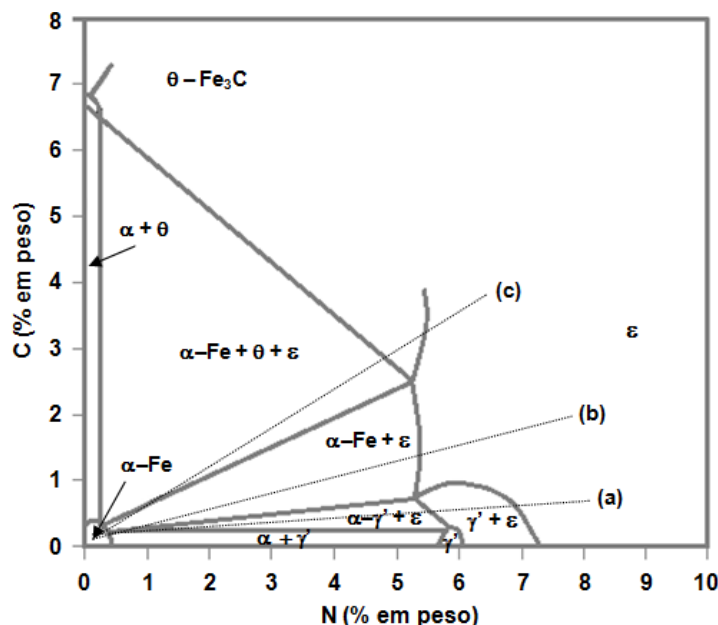


FIGURA 24 - Isoterma a 580 °C proposta por Slycke (1988 *apud* BELL *et al.*, 2000)

Com pouco carbono, a fase γ' será favorecida juntamente com ε (linha a). Elevando o teor de carbono, a fase ε prevalece (linha b), conferindo assim a morfologia na maioria dos tratamentos de nitrocementação por plasma (camada de compostos de fase ε superficial). Com maior quantidade de carbono, é possível a formação de cementita (θ - Fe_3C) na constituição da camada de compostos (LI *et al.*, 2007) que contribui para a redução na difusão do nitrogênio (linha c). Assim, a incorporação de certa quantidade de carbono favorecerá a formação de maior quantidade da fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{N,C})$ em uma camada nitrocementada.

2.3.4 Tratamentos termoquímicos à baixa temperatura em aços inoxidáveis martensíticos

Na literatura técnica disponível, para os aços inoxidáveis martensíticos, grande parte dos trabalhos realizados por plasma são direcionados nos tratamentos termoquímicos de nitretação, principalmente em aços AISI 410 e 420. As temperaturas variam entre 350 e 560 °C, com tempos de tratamento entre uma e 28 horas. A proporção entre os gases hidrogênio e nitrogênio na mistura gasosa encontra-se entre 25 e 75%, em alguns casos o gás argônio também é adicionado à mistura gasosa. A introdução do elemento nitrogênio promove um endurecimento superficial pela formação de nitretos e/ou adição do mesmo em solução sólida,

supersaturando a matriz. Dentre os trabalhos encontrados na literatura cabe-se destacar estudos na formação de fases e variação no reticulado pela implantação do nitrogênio (MANOVA *et al.*, 2006^a), estudos do efeito das condições de tratamento na resistência à corrosão da superfície tratada (testes eletroquímicos, precipitação de nitretos de cromo) (LI e BELL, 2006), estudos do efeitos das condições de tratamento sobre a resistência ao desgaste abrasivo das superfícies tratadas (CORENGIA *et al.*, 2006; XI *et al.*, 2008^a e 2008^b) e estudos de sobre o aparecimento de trincas 6 e 24 meses após os tratamentos (TUCKART *et al.*, 2007).

O trabalho de Li e Bell (2007) apresenta comparativos entre tratamentos de nitretação, cementação e nitrocementação "a baixa temperatura" do aço inoxidável AISI 410, com composição similar ao AISI 420. A temperatura de trabalho foi fixada em 450 °C e o tempo de tratamento foi fixado em 20 horas utilizando os gases CH₄, N₂ e H₂, com proporção relativa variando segundo o processo desejado. O processo de cementação apresentou resultados de dureza, resistência ao desgaste abrasivo e a corrosão acima do material não tratado, mas inferiores em relação aos outros dois tratamentos. Em trabalho mais recente, Scheuer e colaboradores apresentam resultados em cementação a baixa temperatura do AISI 420, sugerindo que o tempo de tratamento empregado por Li e Bell (2007), ao menos na cementação foi excessivo.

Como descrito anteriormente, a camada tratada pode ser subdivida em camada de composto e de difusão. A camada de compostos possui uma região mais externa, formada pela fase ε – Fe₂₋₃(N,C) e logo abaixo, outra composta da fase γ' – Fe₄(N,C), conforme apresentado na FIGURA 25 (BELL *et al.*, 2000; LI e BELL, 2007). Essas duas fases possuem boa resistência a corrosão e consequentemente, durante a preparação metalográfica, o ataque químico promovido para a revelação de fases não ataca essa região. Com isso, ela recebe também a denominação de camada branca (LI *et al.*, 2006). Porém, essa camada de compostos também está sujeita à formação de trincas devido a diferença no coeficiente de expansão térmica entre as fases (TUCKART *et al.*, 2007).

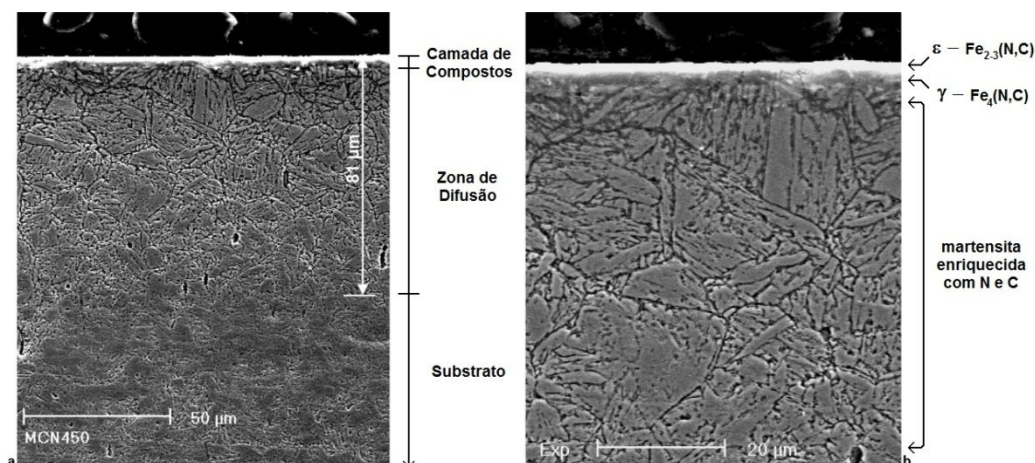


FIGURA 25 - Microestrutura do aço AISI 410, nitrocementado por plasma à 450 °C por 20 h: a) ampliação em 500x, b) ampliação em 1000x (LI e BELL, 2007)

A zona de difusão compreende uma região onde átomos de nitrogênio e carbono encontram-se em solução sólida na temperatura de tratamento. No resfriamento, estes podem se manter em solução sólida ou formar precipitados. A concentração destes elementos decresce continuamente da superfície até atingir a composição do substrato (SILVA, 2003; WEN, 2009). Apesar do aumento de dureza, o comportamento tribológico pode piorar para certos tipos de carregamentos, devido ao campo de tensões gerados ao longo da interface entre as fases ϵ e γ' (BELL *et al.*, 2000).

Blawert e coautores (2000) realizaram tratamentos com variações na proporção de N_2 e CH_4 na mistura gasosa para tratamentos em aço inoxidável austenítico. O nitrogênio permanece mais concentrado próximo a superfície, devido a sua afinidade pelo cromo. O carbono que se difunde através de γ_N (austenita expandida ao nitrogênio) acumula-se numa região de transição em direção ao núcleo do substrato. A variação da proporção entre nitrogênio e carbono na mistura gasosa resulta na modificação da espessura da camada

Destes trabalhos pode-se perceber que o assunto da nitrocementação à baixa temperatura dos aços inoxidáveis ainda é um tema que merece estudo e onde alguns aspectos precisam ser esclarecidos.

Seja qual for o tratamento utilizado para a formação de nitretos, carbonetos e carbonitretos todos conferem aumento da dureza superficial em relação ao aço não tratado. Para os aços inoxidáveis martensíticos que, pela característica da estrutura deformada após têmpera, esta oferece maiores quantidades de caminhos

para a difusão de elementos intersticiais. Estudos indicam que a saturação ou supersaturação de elementos intersticiais em solução sólida promove um incremento nas propriedades mecânicas superficiais com nenhum ou pouco prejuízo à resistência à corrosão (CORENGIA *et al.*, 2006; LI e BELL, 2007; XI *et al.*, 2008^a). Isto será descrito em detalhes na próxima seção.

2.3.5 Martensita expandida ao nitrogênio e ao carbono

O termo martensita expandida, com símbolo α'_x - podendo 'x' ser nitrogênio ou carbono, foi sugerido por Kim e colaboradores (2003) em alusão a austenita expandida (γ_N - fase S) identificada em 1985 por Zhang e Bell, fases estas observadas no tratamento de nitretação à baixa temperatura de aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos, respectivamente. Ambas as fases surgem devido a distorções promovidas pela introdução de átomos de nitrogênio e/ou carbono em solução sólida em estado de supersaturação. Sendo o processo difusivo, existe um perfil de concentração destes elementos que causa níveis de expansão diferentes no reticulado em função da distância da superfície, alterando o perfil de dureza na região próxima à superfície (FERNANDES, 2012).

Diante disso, a supersaturação de α'_N observada pode ser parcialmente explicada pelo acúmulo de tensões residuais que favorecem a expansão do reticulado na martensita (e austenita) sendo um processo dominante entre 350 a 400 °C. Nesta faixa de temperatura podemos dizer que o sistema se encontra em estado de paraequilíbrio, com mobilidade apreciável do nitrogênio (átomo intersticial), entretanto com mobilidade desprezível para o cromo (substitucional). Assim, apesar da grande afinidade entre o Cr e o N, a precipitação de nitretos é evitada para tempos relativamente baixos, em até três horas para o AISI 420 tratado a 400 °C (MANOVA *et al.*, 2006^a).

Uma das dificuldades na determinação dessas fases deve-se ao fato que as posições dos picos de difração de raios-X aparecem em ângulos ligeiramente diferentes, dependendo do nível de expansão do reticulado (concentração de N ou C). Além disto, muitas vezes, devido a espessura das camadas tratadas ocorre variação do parâmetro de rede, na profundidade correspondente à zona de análise

por difração de raios-X que é de alguns micrometros. Os picos são deslocados para a esquerda (ângulos menores), indicando aumento do parâmetro de rede e geralmente tem a base alargada, não sendo assim comparáveis com cartas de DRX disponíveis em bancos de dados de difração de pós (FERNANDES, 2012).

De experimentos de nitretação por plasma em aço inoxidável martensítico AISI 420, Kim e coautores (2003) investigaram os efeitos da difusão do nitrogênio em temperaturas entre 350 e 500 °C para tratamentos de quatro horas. Na FIGURA 26 extraída deste trabalho é apresentada a evolução de um pico de difração da martensita, para as temperaturas de tratamento de 350 e 500 °C. Para o tratamento a 350 °C, o autor descreve o ângulo de 38,5 ° para martensita expandida. Porém próximo a esse ângulo também seria um indicativo da formação de CrN, inesperado para essa temperatura. O pico principal decresce em intensidade e ocorre o deslocamento para menores ângulos e alargamento da base do mesmo. Para a temperatura de 450 °C, quando é verificada a formação de nitretos de cromo surge uma segunda elevação próxima ao pico principal, com os picos retornando para ângulos mais próximos do ângulo da martensita original. Esse fato está ligado a redução da supersaturação em nitrogênio observado para maiores temperaturas de tratamento. Com o aumento da temperatura para 500 °C há mais precipitações de nitretos, aumentando a intensidade do pico relativo da martensita/ferrita devido a relaxação no parâmetro de rede (redução da supersaturação em nitrogênio). O acréscimo na temperatura explica a maior movimentação de átomos de cromo e nitrogênio, conforme indicado pelo retorno do pico de martensita/ferrita a sua posição inicial.

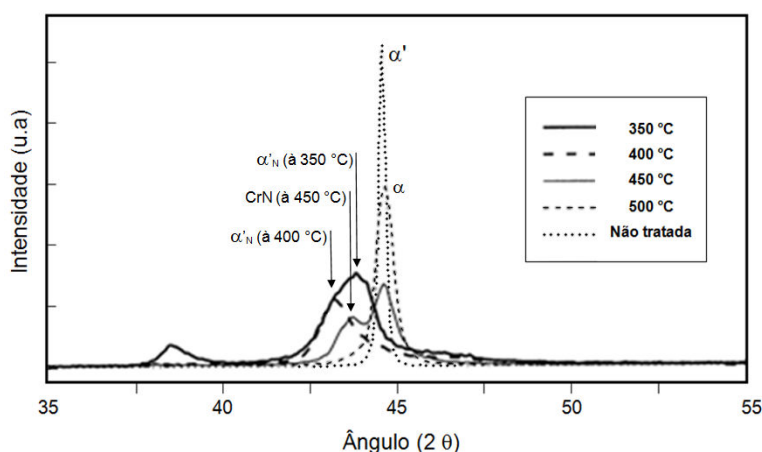


FIGURA 26 - Difratogramas de raios-X para tratamentos de nitretação por plasma no aço AISI 420, para temperaturas entre 350 e 500 °C, durante 4 horas (KIM *et al.*, 2003)

A relação entre tempo e temperatura dita as modificações estruturais durante o tratamento termoquímico. No caso do aço AISI 420, para tempos prolongados (acima de 4 h) ou altas temperaturas (acima de 400 °C), ocorre a precipitação de nitretos, com perda de resistência à corrosão e dureza. Neste caso as alterações nas propriedades da superfície deixam de ser resultado da retenção de elementos em solução sólida na estrutura martensítica e passam a ser ditadas pelas propriedades dos nitretos. Essas observações vem de encontro aos trabalhos de KIM *et al.*, (2003) e Figueroa *et al.*, (2005).

Corengia e colaboradores (2004) apresentaram resultados similares aos de Kim, em aço inoxidável AISI 410, no que se refere ao deslocamento dos picos principais, devido a supersaturação do nitrogênio no reticulado com distorção da rede. Para as temperaturas de 350 e 400 °C, precipitados de CrN não foram observados, mas com a elevação da temperatura, o nitrogênio em solução sólida supersaturada é "liberado" e forma precipitados de CrN com consequente transformação da martensita expandida em ferrita.

Já Cheng e colaboradores (2005) em tratamento de nitrocementação por plasma em aço austenítico AISI 316 não identificaram diferenças na formação da austenita expandida ao nitrogênio e ao carbono. Este resultado foi atribuído pelos autores ao tamanho similar dos átomos de carbono e nitrogênio e com isso possibilitando a formação de uma austenita expandida ao nitrogênio e carbono ao mesmo tempo (γ_{NC}).

Poucos estudos (BELL *et al.*, 2000; KIM *et al.*, 2003) são encontrados referente à formação da martensita expandida $\alpha'_{(N,C)}$ obtida em tratamentos de nitrocementação, mas vislumbra-se um grande potencial de aplicação dessa fase obtida do tratamento termoquímico de aços inoxidáveis martensíticos, que será tratado neste trabalho.

2.4 PRECURSORES DE CARBONO PARA TRATAMENTOS POR PLASMA

Em tratamentos termoquímicos, o metano (CH₄) é a principal fonte utilizada de carbono para tratamentos como cementação e nitrocementação. É um

hidrocarboneto gasoso abundante, inflamável e pode ser asfixiante em ambientes confinados. Para tratamentos por plasma, geralmente a proporção de metano na mistura gasosa é baixa em relação aos outros gases. Sun e Haruman (2006) realizaram experimentos no qual foi variado o teor de CH_4 (2 – 5 e 10 %) na mistura gasosa de $\text{N}_2 + \text{H}_2$, indicou que o percentual de 5 % para o aço inoxidável austenítico AISI 321 forma a maior espessura da camada de compostos. Isso se reflete nas propriedades da camada como dureza e resistência a corrosão.

O trimetilborato (TMB) é um ácido fraco de Lewis, de fórmula química $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ e com grande aplicabilidade em sínteses orgânicas. Pode ser utilizado na associação de cetonas com halenos para formar alcenos e também ácidos bóricos. Suas aplicações envolvem testes clínicos no ramo farmacêutico e síntese de polímeros. Se armazenado adequadamente, o TMB é estável na ausência de umidade, mas, na presença de água, ocorre a formação de pequenos cristais de ácido bórico. A hidrólise também pode gerar como produto da reação o metanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$), que é tóxico em contato com a pele e olhos (ROHM AND HAAS, 2005).

Algumas das utilizações do trimetilborato estão descritos na literatura científica como no trabalho de Chen e colaboradores (2003), que realizaram estudos na formação de filmes finos constituídos de boro, oxigênio e nitrogênio sobre wafers de silício utilizando plasma de rádio frequência. As temperaturas de trabalho foram de 280, 350, 430, 450 e 500 °C com tempos entre 2 a 5 horas e pressão de 2 Torr. A mistura gasosa consistia em argônio, hidrogênio, um precursor de nitrogênio e TMB (como fonte de oxigênio e boro). O estudo também variou o precursor de nitrogênio (N_2 ou NH_3). Através de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) foram identificados os elementos boro e oxigênio como elementos principais do filme, e nitrogênio e carbono com presença variável conforme condições de tratamento. Com a elevação na temperatura de tratamento era aumentada a dureza superficial do filme (400 a 1200 HV). Isso foi atribuído ao acréscimo na presença de nitrogênio na constituição do filme. Os filmes formados apresentaram aspecto contínuo e de baixa rugosidade. Com exceção do substrato e na utilização de amônia gasosa, os demais parâmetros são próximos dos adotados para o presente trabalho com aço AISI 420.

De um ponto de vista químico, Tsutsui e coautores (2010) também estudaram a formação de filmes contendo boro, oxigênio, carbono e nitrogênio.

Estes foram realizados através de PECVD (do inglês: *plasma enhanced chemical vapor deposition*) com deposição em substrato de cobre. Também por XPS foram comparadas as ligações químicas dos filmes formados. No tratamento somente com TMB as principais ligações reportadas eram do tipo B-C que seriam recombinações desses elementos constituintes da molécula do TMB. Não foi indicada ligações do tipo B-O. Adicionando N₂ na mistura gasosa junto ao TMB prepondera a ligação B-N com diminuição de B-C, indicando redução da presença de carbono no filme e surgimento de ligação B-O. O último teste foi realizado com TMB + N₂ + Ar, o qual este último elemento promoveu maiores dissociações na molécula do trimetilborato e favoreceu ligações entre B-C, B-N e C-N. Também não foi identificada ligação B-O nesse tratamento.

Para aplicações de engenharia foram encontrados trabalhos com boretação em aços médio carbono e baixa liga descritos por Qiao *et al.* (2000) e Küper *et al.*, (2003). Esses tratamentos envolvendo boretação por plasma a altas temperaturas (850 °C), a formação da camada boretada estava sujeita a influencia do teor do TMB na mistura gasosa. Quanto maior a quantidade de TMB, maiores as chances na formação de uma fuligem constituída de boro e carbono sobre a camada boretada. Essa fuligem acabava por impedir maiores difusões e consequentemente, aumento na espessura da camada de compostos de boro. Outra situação relatada refere-se a presença do oxigênio oriundo da molécula do TMB, que seria responsável por porosidades na camada, situação essa contornada com deposição de níquel que permitia somente a difusão de boro.

Sobre a possível influência do oxigênio no reator por plasma esse elemento foi estudado por Maliska e demais colaboradores (1997), onde verificaram o efeito dele em tratamentos de nitretação em ferro puro sinterizado (Fe-1,5 % Si). Foram variadas as proporções de N₂ (100, 90 e 75 %), de H₂ (0, 10 e 25 %) e de O₂ (de 0 a 4 %), que foi tratado como impureza no reator. Com a presença de hidrogênio nas proporções testadas, o oxigênio não influenciou na formação da camada de compostos de nitretos. Sem o hidrogênio, o oxigênio foi consumido por parte do nitrogênio, formando espécies do tipo NO_x (x=1,2). Este aspecto é relevante devido à presença de três átomos de oxigênio na molécula do TMB.

No presente trabalho serão avaliados os resultados de tratamentos de nitrocementação, utilizando como precursores de carbono o gás metano e o ácido organoborano trimetilborato. Ambos serão introduzidos separadamente na mistura gasosa para cada tratamento por plasma no aço inoxidável martensítico AISI 420. Não foi encontrado até o presente momento estudos envolvendo a combinação do processo por plasma com o precursor TMB em aços inoxidáveis. Dos estudos apresentados anteriormente pode-se esperar que, no tratamento à baixa temperatura a mistura gasosa contendo nitrogênio, hidrogênio, argônio e TMB forneçam nitrogênio e carbono para as amostras. Utilizando esse precursor em testes de boretação realizados e não apresentados foi possível constatar intensa difusão de carbono durante o processo, sugerindo que o TMB seria efetivo como precursor de carbono. O boro também poderia difundir na amostra e a presença de oxigênio poderia formar uma camada óxida, impedindo a difusão dos demais elementos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos empregados para a caracterização da matéria-prima, os equipamentos utilizados para realização dos tratamentos e os procedimentos empregados para análise microestrutural e medidas de propriedades das camadas tratadas.

No intuito de fornecer ao leitor uma visão geral dos procedimentos, na FIGURA 27 é apresentado um esquema das etapas realizadas para o estudo do tratamento de nitrocementação por plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420.

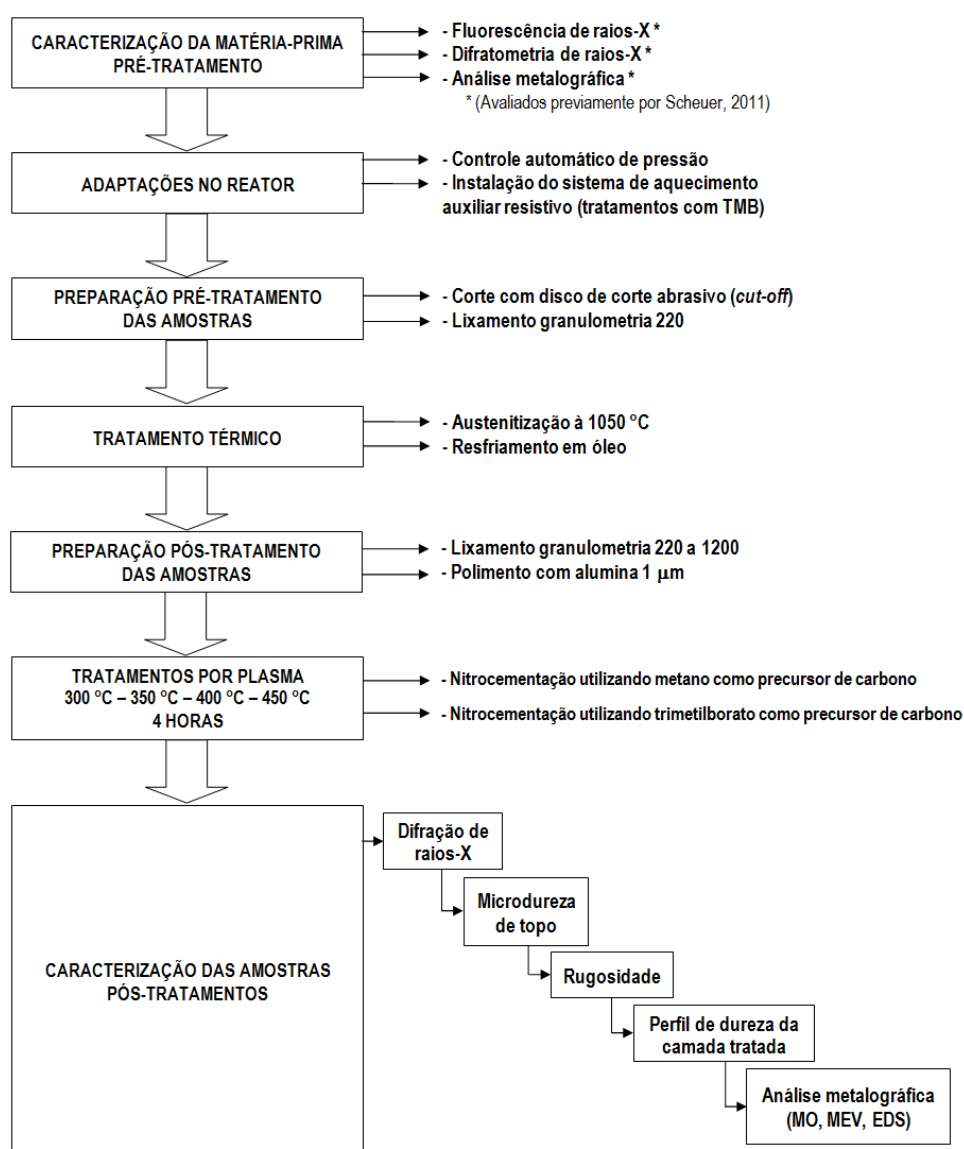


FIGURA 27 - Esquema das etapas realizadas para o estudo do processo de nitrocementação por plasma do aço AISI 420

Os detalhes dos procedimentos expostos na FIGURA 27 serão descritos com detalhes nas seções a seguir.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria prima utilizada corresponde ao aço inoxidável martensítico tipo AISI 420, que é procedente de lote industrial recebido na forma de uma barra redonda, recozida, com as dimensões $\varnothing = 9,5$ mm e $L = 4000$ mm. Scheuer (2011) em seu trabalho utilizou amostras provenientes do mesmo lote e realizou a análise da composição química do material no estado de fornecimento (TABELA 3), através de fluorescência de raios-X.

TABELA 3 - Composição química do aço inoxidável martensítico AISI 420 obtida por fluorescência de raios-X em amostra da barra utilizada e valores da composição química prevista pela norma ASTM A276 (SCHEUER, 2011)

Tipo	Composição Química (% em peso)									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	N	Cu	Co
AISI 420	0.15 Min	1.00	1.00	12.0 - 14.0	---	0.04	0.03	---	---	---
Amostra	0.17	0.70	0.50	12.22	0.16	0.023	0.03	0.029	0.01	0.02

Uma análise microestrutural e por difratometria de raios-X também foi realizada no material recebido revelando uma microestrutura composta de carbonetos esferoidizados e uma matriz ferrítica. A dureza do material era de 327 HV_{0,3}. O conjunto desses resultados mostra que o material fornecido está dentro das especificações.

3.2 DESCRITIVO DO REATOR UTILIZADO PARA OS TRATAMENTOS

O reator utilizado para os tratamentos de nitrocementação foi construído no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP), do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

As FIGURAS 28 e 29 apresentam, respectivamente, o reator e o esquema do sistema utilizado para tratamento das amostras. O reator é constituído de uma câmara de vácuo cilíndrica, de 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro, construída em aço inoxidável com um visor superior para a observação da descarga

elétrica durante o tratamento. A vedação da câmara, entre o cilindro e as tampas é realizada por anéis de silicone. O sistema é evacuado até uma pressão de 1,33 Pa (10^{-2} Torr), utilizando uma bomba mecânica de duplo estágio da marca Edwards com capacidade de deslocamento de 20,5 m³/h.

A pressão da câmara de vácuo é medida por um manômetro capacitivo da marca MKS modelo 626B com faixa de medição de 0 a $1,33 \times 10^3$ Pa (0 a 10 Torr). A leitura da pressão é feita utilizando um display marca MKS – PDR2000. O controle de pressão é realizado utilizando uma válvula borboleta automatizada pilotada por um controlador PID Novus, modelo N1200.



FIGURA 28 - Reatores de tratamento por plasma do LTPP-UFRP

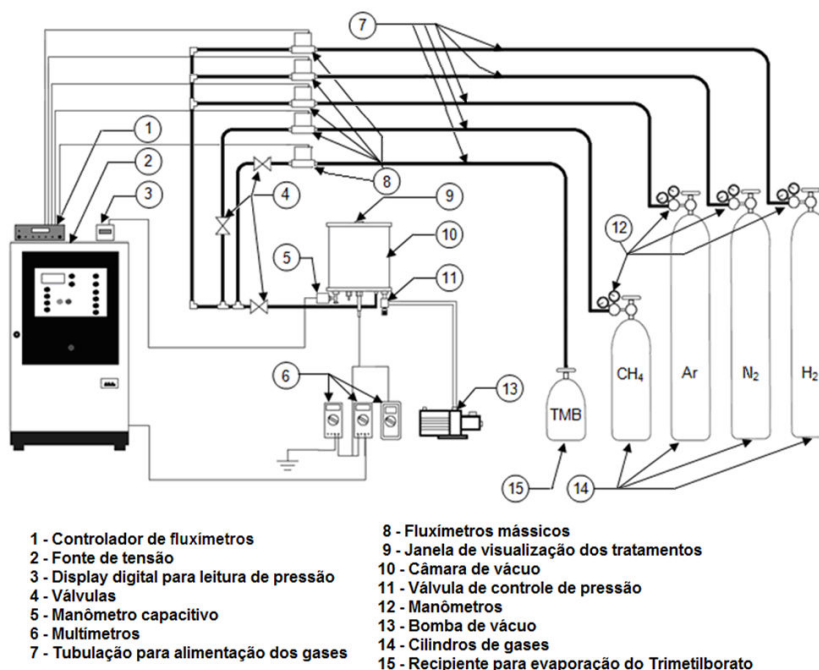


FIGURA 29 - Desenho esquemático do reator de plasma

A tubulação de alimentação de gases é feita em cobre com 6,35 mm de diâmetro, as conexões utilizadas são de latão. O controle do fluxo dos gases é realizado por fluxímetros mássicos marca Edwards modelo 825 série B. Dos cinco fluxímetros utilizados, três apresentam capacidade máxima de fluxo de 500 sccm (*standard cubic centimeter per minute* - centímetros cúbicos normais³ por minuto), um apresenta a capacidade máxima de 20 sccm e outro 5 sccm. Os fluxímetros de 500 sccm foram utilizados para os gases de Hidrogênio, Argônio e Nitrogênio. Já o fluxímetro de 5 sccm foi destinado ao controle do fluxo de metano e o de 20 sccm ao controle do fluxo do trimetilborato (TMB). O controle eletrônico dos fluxímetros é feito por um controlador de fluxímetros marca Edwards tipo 1605.

Os gases utilizados são fornecidos pela empresa Air Liquide com pureza de 99,999 % para H₂, Ar e N₂, e de 99,996 % para o CH₄. Para o fornecimento do trimetilborato (TMB), um sistema de evaporação foi construído utilizando um erlenmeyer para o armazenamento do precursor líquido. Dada a elevada pressão de vapor do TMB à temperatura ambiente, a vazão de vapor de TMB necessária aos tratamentos foi assegurada somente pela diferença entre a pressão de vapor do TMB e a pressão de tratamento (sem a necessidade de um sistema de aquecimento para evaporação do precursor). O TMB utilizado foi adquirido da empresa Sigma Aldrich e apresenta pureza de 98%.

Para geração do plasma utilizou-se uma fonte de tensão pulsada, com período de pulso (t_{ON+OFF}) de 240 μ s, equivalente a uma frequência de pulso de 4,2 kHz. O tempo de pulso ligado (t_{ON}) pode variar no intervalo entre 10 e 230 μ s, e tensão entre 300 e 700 V em intervalos de 100 V. A potência fornecida pela fonte ao plasma é controlada pelo tempo do pulso ligado uma vez que a tensão é fixa durante os tratamentos.

Os parâmetros tensão e corrente da descarga foram medidos utilizando multímetros marca Minipa modelo ET2045 e ET2700. A temperatura foi medida utilizando-se um termopar do tipo K (chromel-alumel) e um termômetro digital marca Minipa modelo MT-600.

³ Nas condições normais de pressão e temperatura

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O TRATAMENTO DE NITROCEMENTAÇÃO

Para melhor compreensão, o procedimento experimental será apresentado na seguinte ordem:

1. Confeção das amostras;
2. Tratamento térmico das amostras e preparação de superfície,
3. Estudo para fixar a proporção gasosa de trimetilborato,e;
4. Tratamento de nitrocementação por plasma.

3.3.1 Confeção das amostras

A confeção das amostras consistiu no corte, a partir da barra de aço inoxidável AISI 420, de corpos de prova com dimensões de $\varnothing = 9,5$ mm e L = 10 mm e lixamento com lixa grana 220. Na sequência, estas amostras foram encaminhadas para o tratamento térmico.

3.3.2 Tratamento térmico

As amostras previamente cortadas foram então submetidas ao tratamento térmico a 1050 °C durante 30 minutos e têmpera em óleo com agitação seguindo os procedimentos de Scheuer (2011). Durante o resfriamento brusco distorções são promovidas na rede cristalina, que geram tensões e defeitos cristalinos. Além disto, no resfriamento rápido não há tempo para que os defeitos cristalinos possam atingir condições de equilíbrio. Assim é favorecido o surgimento de caminhos de alta difusividade, que promovem uma maior taxa de difusão dos elementos nitrogênio, carbono e talvez do elemento boro.

A têmpera foi efetuada em forno tipo mufla sem atmosfera protetora. A temperatura de tratamento foi medida por um termopar tipo K (chromel-alumel) ligado a um controlador PID responsável pelo controle de temperatura do forno.

A microestrutura das amostras temperadas é apresentada na FIGURA 30 onde é observada a estrutura martensítica com alguns carbonetos não dissolvidos.

Conforme o diagrama pseudobinário Fe-Cr para o aço AISI 420 (FIGURA 14), durante o resfriamento a formação de carbonetos do tipo Cr_{23}C_6 é esperada. Possivelmente, o tempo de austenitização (30 minutos), que seria um tempo mínimo de tratamento conforme ASM HANDBOOK (1991), para o presente caso não foi suficiente para a dissolução de maiores quantidades.

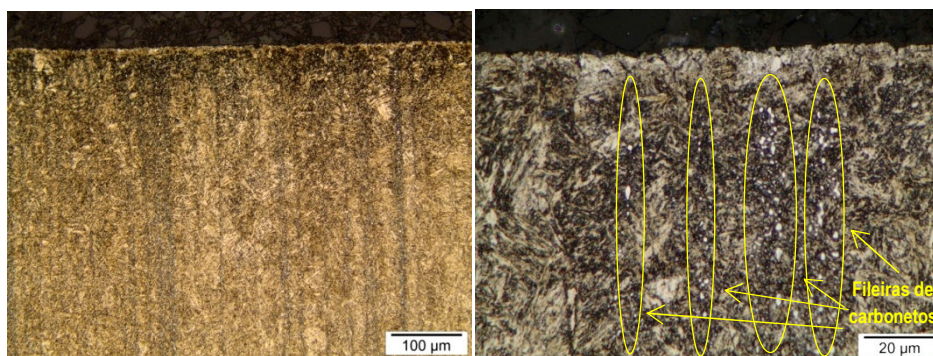


FIGURA 30 - Microestrutura da seção transversal de uma amostra austenitizada a 1050 °C e temperada em óleo mostrando uma estrutura martensítica com a presença de carbonetos não dissolvidos durante o processo de austenitização. Ampliações em 200x e 1000x

Após o tratamento de austenitização e têmpera em óleo foram retiradas as carepas produzidas pela oxidação da superfície da amostra. Para isso foram utilizadas lixas entre grana 220 e 400 em todas as faces das amostras. Uma das faces planas do cilindro, denominada “topo” foi escolhida de referência para o tratamento e análise das camadas formadas. Nesta face, o lixamento foi continuado até lixa grana 1200, com posterior polimento utilizando suspensão de alumina com granulometria de 1 µm. Antes da introdução na câmara de vácuo para o tratamento de nitrocementação, uma limpeza com álcool foi realizada em banho ultrassônico.

3.3.3 Estudo da proporção gasosa de trimetilborato

A escolha na proporção de metano (1 % na mistura gasosa) utilizado nos tratamentos foi baseada no trabalho de Scheuer (2011). Em suas análises a proporção de metano na mistura gasosa foi variada em 0,25, 0,50, 0,75 e 1 % de metano em tratamentos realizados durante 4 horas à 450 °C. Os valores de 0,50 e 0,75 % apresentaram valores similares tanto na espessura da camada formada quanto na dureza superficial. O acréscimo para 1 % no metano, mesmo apresentando uma tendência a formação de fuligem, promoveu um aumento aproximado em 1,2 vezes na dureza e na espessura da camada. Esse indicativo

sugere maior difusão do elemento carbono. Em testes prévios foi possível constatar que, ao contrário do caso da cementação, na nitrocementação com 1% de CH_4 não ocorreu a formação de fuligem que era um inconveniente no processo de cementação. A proporção de trimetilborato baseia-se em Qiao e outros (2000) e em experimentações realizadas em laboratório, que serão descritas a seguir.

A intenção inicial era de realizar o tratamento em quatro amostras simultaneamente, conforme modelo da FIGURA 31a, da mesma forma dos tratamentos realizados com sucesso aplicando metano. Com isso, por exemplo, futuros testes de ensaio de desgaste seriam realizáveis. Mas, tratamentos prévios de nitrocementação utilizando o TMB mostraram que o porta-amostras para a acomodação de quatro amostras para um mesmo ciclo de tratamento, ao contrário do observado com o metano, era inviável no caso da utilização com TMB. A formação de uma coluna positiva, que surgia independente da proporção de trimetilborato utilizado variava de posição sobre as amostras conforme o tratamento, não permitindo uma distribuição uniforme do plasma sobre as amostras (FIGURA 31a). Essa coluna atuava intensamente sobre uma ou duas amostras, o que poderia ter como consequência amostras com diferentes estruturas das camadas tratadas.

Assim, com o objetivo de obter uniformidade nos tratamentos com TMB foi construído um suporte de aço AISI 1020 para uma única amostra, conforme apresentado na FIGURA 31, solucionando o problema de formação da coluna positiva. Esse porta-amostra atuou como cátodo da descarga e o termopar foi posicionado a uma profundidade de 8 mm no interior do mesmo.

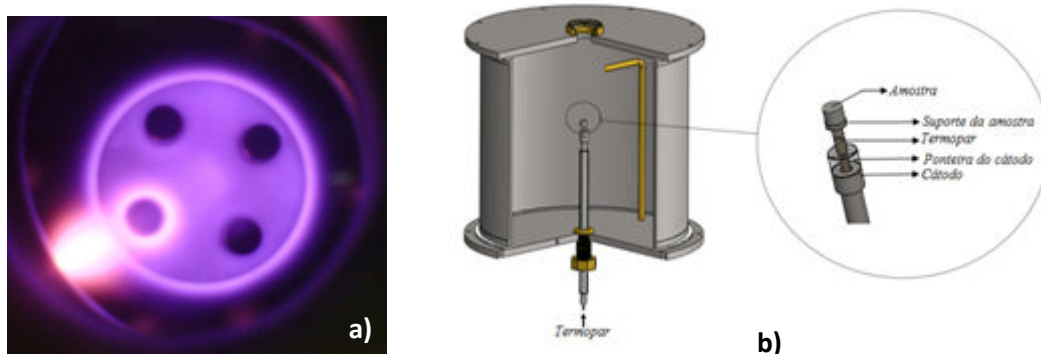


FIGURA 31 - a) tratamento por plasma do aço AISI 420 com TMB, onde foi observada a geração de coluna positiva e b) representação esquemática da câmara de vácuo e da configuração de suporte de amostra utilizado no tratamento de nitrocementação por plasma com TMB

Foram realizados testes preliminares para verificar a viabilidade no uso de 0,33 % de TMB, com o intuito de repetir as condições já utilizadas com metano no que diz respeito ao fluxo atômico de carbono. Com esta proporção, não foi possível a realização dos ensaios pelo tempo programado (quatro horas). No decorrer do tratamento, arcos surgiam forçando a interrupção do tratamento. Uma hipótese para explicar o ocorrido é que como a molécula do trimetilborato apresenta, além do carbono e hidrogênio (constituintes do metano), oxigênio e boro. Esses dois últimos elementos poderiam estar favorecendo a formação de uma camada isolante sobre a superfície tratada e isso estaria levando à exigência de maiores t_{ON} para manutenção da temperatura de tratamento. Em tratamentos por plasma, o oxigênio por sua elevada eletronegatividade, é grande consumidor de elétrons, justificando assim a necessidade de aumentar o t_{ON} . Também, como consequência desta possível camada isolante, qualquer instabilidade favoreceria a ocorrência de arcos gerados no rompimento do dielétrico. A TABELA 4 sintetiza brevemente as características dos ensaios prévios para a verificação na escolha da proporção de TMB na mistura gasosa. Os demais parâmetros como temperatura, pressão, tempo e tensão da fonte foram mantidos fixos para comparações entre os tratamentos. Futuramente, maiores estudos serão necessários a fim de avaliar a influência da concentração de TMB e sua reatividade com os outros gases da mistura gasosa utilizada para gerar o plasma.

TABELA 4 - Condições de ensaio prévio para a adoção da proporção de TMB na mistura gasosa para tratamento de nitrocementação com TMB. Parâmetros constantes: temperatura de 400 °C, tempo proposto de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 18 % H_2 + 10 % Ar. Parâmetros variáveis: balanço de N_2 e de TMB

Teste	Percentual de mistura gasosa (%)		Temperatura de trabalho (°C)	Observações
	$H_2 + N_2 + Ar$	TMB		
1*	99 (sendo 71 N_2)	1	400	Proporção de TMB deixou o plasma muito instável (alta incidência de arcos no início do tratamento)
2	99,67 (sendo 71,67 N_2)	0,33	400	No transcorrer do tempo, a cada rompimento do dielétrico tornava-se mais difícil recuperar o plasma (exigência de mais t_{ON} para manter o plasma - estável durante 30 minutos)
3	99,9 (sendo 71,9 N_2)	0,1	400	No transcorrer do tempo, a cada arco tornava-se mais difícil recuperar o plasma (estável durante 60 minutos)
4	99,95 (sendo 71,95 N_2)	0,05	400	Tratamento sem interrupções (PROPORÇÃO TMB ADOTADO)

* teste de alta concentração realizado para confirmar a tendência observada nos outros testes.

Para a condição de percentual de TMB adotado (0,05 % na mistura gasosa, mínima quantidade controlável possível para o sistema de evaporação utilizado), a ocorrência de microarcos continuava como nos demais testes. Porém, já não se verificava mais a interrupção do tratamento pelo rompimento do dielétrico (arcos) para temperatura igual ou inferior a 400 °C. Contudo, em tratamentos conduzidos a 400 e 450 °C, no transcorrer do tempo a solicitação de maiores t_{ON} indicavam a interrupção por limitação técnica da fonte de tensão pulsada, que trabalha no máximo a 230 μs de pulso ligado. Como exemplo, em dois tratamentos conduzidos em 400 °C no início do tratamento o t_{ON} de trabalho encontrava-se em 45 μs . Em uma hora transcorrida, o t_{ON} necessário para manter a mesma temperatura de tratamento estava em 138 μs , e em duas horas o t_{ON} já era de 179 μs . Para a temperatura de 450 °C, o tratamento iniciava com t_{ON} de 52 e pela necessidade em manter a temperatura de trabalho, provavelmente não seria possível conduzir o tratamento em até 4 horas, conforme resume a FIGURA 32.

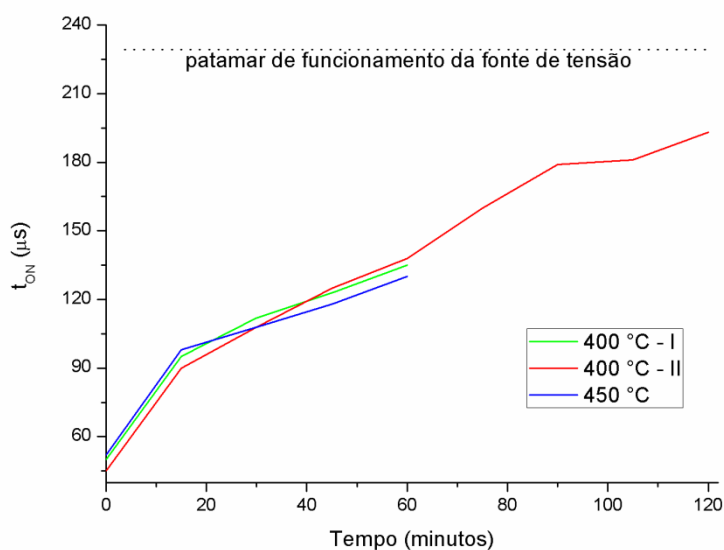


FIGURA 32 - Relação t_{ON} vs. tempo de tratamento de amostras nitrocementadas com TMB. Dois tratamentos conduzidos à 400 °C e um a 450 °C, com tempo proposto de 4 horas cada. Pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 0,05 % TMB

Para contornar essa situação e evitar desestabilização da descarga foi adicionado ao reator um sistema de aquecimento auxiliar (FIGURA 33), circundando a amostra. Esta alteração permitiu que o reator operasse com menor potência de plasma (menor t_{ON}) para manter a temperatura de tratamento, possivelmente reduzindo a cinética de formação da camada isolante, possibilitando a realização de

tratamentos de 4 h. Por motivo de falha no direcionador de fluxo gasoso circular para a amostra foi feita uma substituição por um direcionador de fluxo gasoso direto (FIGURA 33).



FIGURA 33 - Sistema de aquecimento auxiliar cilíndrico (resistência elétrica) posicionada concentricamente a amostra para tratamento com TMB

O sistema de aquecimento auxiliar consiste em uma resistência elétrica de Kanthal[®] A1, que foi acondicionada em tubos de quartzo e tem capacidade para dissipar uma potência de até 1000 W. Um auto transformador fornece a corrente necessária para a geração de calor, em conjunto com um transformador isolador que converte a tensão da rede de 220 V para 127 V à resistência. Este transformador isola a resistência da rede elétrica, pois esta está exposta ao ambiente da descarga e conseqüentemente ao potencial de plasma. Um termopar do tipo K foi inserido próximo desta resistência para controle da temperatura da mesma.

3.3.4 Tratamentos de nitrocementação assistida por plasma

Para o aço inoxidável AISI 420 foi avaliada a influência na difusão conjunta entre o nitrogênio e o carbono, nas propriedades e microestrutura da superfície tratada. O precursor de nitrogênio atômico é o gás nitrogênio, os precursores de carbono estudados são o metano e trimetilborato. A nitrocementação com a utilização de metano em aço inoxidável martensítico tem por referência o trabalho conjunto de Li e Bell em 2007, sobre o aço AISI 410. No caso do trimetilborato, nenhuma pesquisa foi encontrada na literatura utilizando esse precursor em tratamentos de nitrocementação. Além do tratamento em si também foi dada

atenção a possível influência dos elementos boro e oxigênio, presentes na molécula de TMB e os seus respectivos efeitos nas propriedades superficiais do aço tratado. Sendo o TMB empregado em processos de boretação poderia se esperar que este elemento também fosse incorporado à superfície tratada.

Os experimentos para o estudo do tratamento de nitrocementação por plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420 foram divididos em duas séries, cada uma usando um precursor de carbono, onde foi variada a temperatura de tratamento. Para todos os experimentos foram fixados os parâmetros: fluxo da mistura gasosa (200 sccm), composição da mistura gasosa (variando o precursor de carbono entre as séries), tempo de tratamento ($t=4$ h), tensão de pico da fonte ($V=600$ V) e pressão ($p=3$ Torr). Dessa forma, os tratamentos de nitrocementação assistida por plasma foram classificados da seguinte forma:

- Série NC-MET (Estudo da influência da temperatura no tratamento de nitrocementação utilizando o metano – CH_4 – como precursor de carbono):

Nesta série, as amostras foram nitrocementadas por plasma nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C (573, 623, 673 e 723 K, respectivamente), em uma mistura gasosa contendo 10 % de Ar, 18 % de H_2 , 71 % de N_2 , e 1 % de CH_4 . O tempo de pulso ligado variou conforme temperatura de trabalho e neste caso não foi utilizado aquecimento auxiliar

- Série NC-TMB (Estudo da influência da temperatura no tratamento de nitrocementação utilizando o trimetilborato – $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ – como precursor de carbono):

Nesta série, as amostras foram nitrocementadas por plasma nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C (573, 623, 673 e 723 K, respectivamente), em uma mistura gasosa contendo 10 % de Ar, 18 % de H_2 , 71,95 % de N_2 e 0,05 % de TMB. O tempo de pulso ligado foi mantido constante ($t_{\text{ON}}=30$ μs) para evitar a ocorrência excessiva de arcos e a temperatura foi alcançada com a utilização do sistema de aquecimento auxiliar resistivo.

As proporções dos gases N_2 e H_2 utilizadas nesse trabalho para tratamento com uso do TMB estão próximos dos utilizado por Maliska (1997). No trabalho de Maliska, o oxigênio foi introduzido como impureza na mistura gasosa em valores de

até 4%, onde diferenças significativas nos resultados dos tratamentos de nitretação de ligas Fe-1,5 % Si não foram observadas. Contudo, há de se ressaltar que o material de tratamento utilizado aqui contém cromo em solução sólida, com forte afinidade ao oxigênio, e o TMB contém boro e oxigênio na molécula. Com a presença de hidrogênio na mistura gasosa é esperado que este elemento seja suficiente para reagir com o oxigênio formando, por exemplo, moléculas do tipo OH ou H₂O, a fim de evitar a formação de óxidos que poderiam dificultar a difusão do carbono e do nitrogênio.

O processo de nitrocementação por plasma realizado pode ser dividido em cinco passos, conforme esquematizado na FIGURA 34: (i) aquecimento da amostra até a temperatura de limpeza; (ii) limpeza sob plasma (*sputter cleaning*), para todos tratamentos na mesma condição (300 °C durante 30 minutos). O objetivo principal é a retirada total de possíveis contaminações da superfície e moléculas adsorvidas, eliminação do filme passivo e ativação da superfície das amostras. O filme passivo de Cr₂O₃, se não retirado atua como uma barreira a difusão de nitrogênio e carbono, impedindo a incorporação dos mesmos ao substrato (PINEDO *et al.*, 2004; FIGUEROA *et al.*, 2006). Sabe-se que a eliminação do filme de óxido pode não ser efetiva e essa efetividade é difícil de ser avaliada, assim é desconhecido se nesta etapa foi possível eliminar a camada de óxidos ou se esta eliminação se deu durante o tratamento; (iii) aquecimento até a temperatura de tratamento, com a introdução do nitrogênio na mistura gasosa; (iv) nitrocementação por plasma, com a introdução do precursor de carbono; e (v) resfriamento no interior da câmara sob fluxo gasoso, sem o precursor de carbono e nitrogênio utilizados no tratamento.

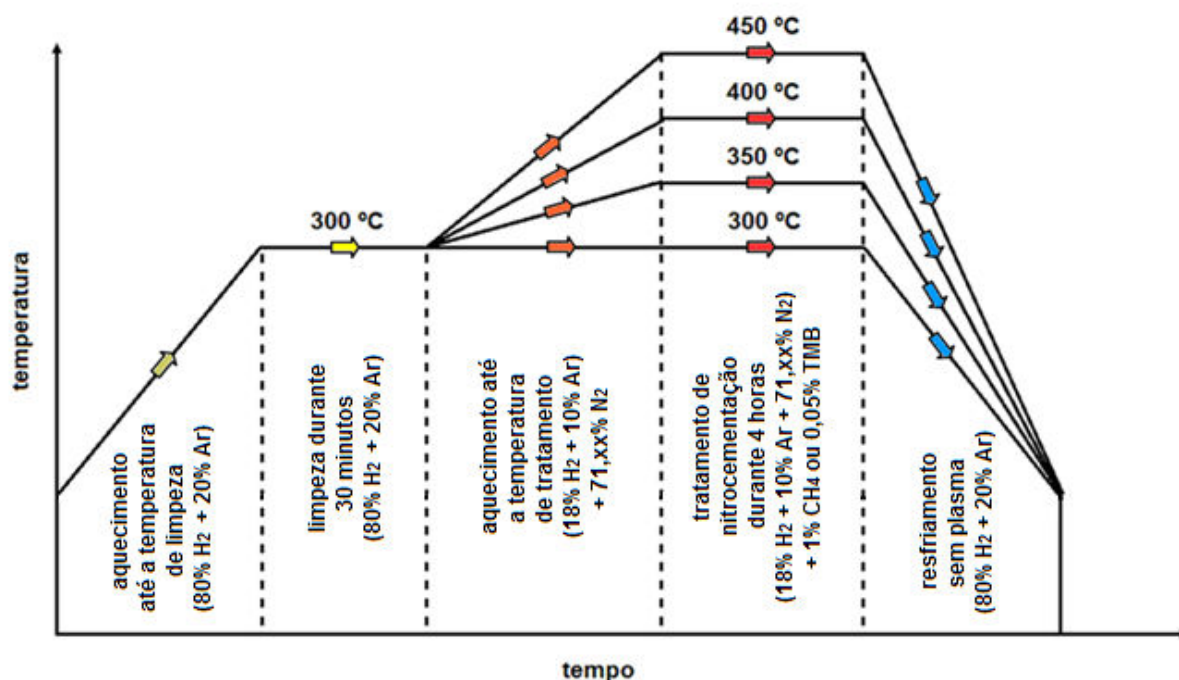


FIGURA 34 - Representação esquemática das etapas no processo de nitrocementação por plasma

As amostras foram retiradas do reator a temperatura inferior a 100 °C sendo encaminhadas para análise de DRX conforme descrito na próxima seção.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras tratadas foram caracterizadas em termos de microdureza e microestrutura. Nessa seção serão descritas em detalhe a metodologia e equipamentos utilizados para as caracterizações das amostras.

3.4.1 Análise das fases presentes na superfície tratada

A identificação das fases presentes no material foi realizada pela técnica de difratometria de raios-X (DRX). Para tanto, fez-se uso de um difratômetro Shimadzu XDR 7000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. O intervalo de varredura adotado foi entre 30 à 90 °, com velocidade de varredura de 1 °/min. As fases foram identificadas através da comparação dos espectros de difração obtidos com cartas do JCPDS – (inglês: *Joint Committee on Powder*

Diffraction Standards), com ajuda do software *Search Match*, as quais forneceram as informações dos ângulos de difração (2θ) de cada fase formada.

Análises de espectroscopia de emissão ótica de descarga luminescente (GDOES) foram conduzidas em amostras que serviram de testes prévios na definição dos parâmetros de tratamento com TMB. Devido a uma oportunidade de ocasião, algumas dessas amostras foram encaminhadas para análise no Laboratório de Ciências e Engenharia de Superfícies (Nancy-França). Estão programadas futuras análises por essa técnica com as amostras tratadas.

3.4.2 Medidas de dureza de topo e de perfil de dureza

Foram feitas medidas de dureza Vickers utilizando um microdurômetro marca Shimadzu, modelo HMV-2T, com escala micrométrica para movimentação em coordenadas X-Y e objetiva para medida das diagonais da indentação com ampliação de 40x (associada a uma ocular de 10x, resultando em uma ampliação de 400x). As cargas utilizadas durante as avaliações foram de 25 a 300 gf. Para as medições na seção transversal, foi utilizado o mesmo aparelho, aplicando uma carga de 25 gf.

As medições de microdureza foram realizadas no topo de uma amostra não tratada e das tratadas, utilizando carregamentos de 25, 50, 100, e 300 gf, com tempo de manutenção de carga de 15 s, para averiguar o efeito do endurecimento pós-tratamentos. As cargas menores (25 e 50 gf) apresentam uma profundidade de indentação menor e, por conseguinte, os valores de dureza medidos neste caso têm maior proximidade com a dureza da camada tratada. Foram realizadas cinco medidas de dureza por amostra, respeitando-se o espaçamento mínimo entre indentações no intuito de se evitar distorções e interferências nas medições, conforme a norma ASTM E 384.

A profundidade de endurecimento foi determinada através de medições do perfil de microdureza na seção transversal da amostra. O perfil de microdureza Vickers foi medido utilizando uma carga de 25 gf com tempo de manutenção da carga de 15 segundos, partindo da superfície da camada formada, em direção ao núcleo da amostra. Seguindo a norma ASTM E 384, o procedimento obedeceu ao

espaçamento mínimo de quatro vezes a diagonal das impressões de distância entre impressões. Após cinco medições, conforme esquema apresentado na FIGURA 35, novas medidas eram realizadas a uma profundidade maior ($\geq 10 \mu\text{m}$) até atingir-se a dureza característica do núcleo da amostra.

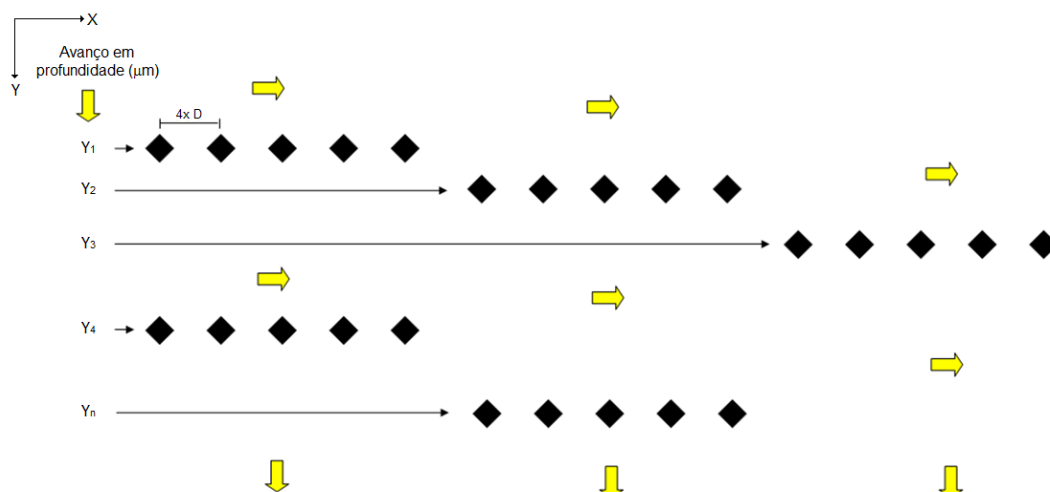


FIGURA 35 - Representação esquemática do procedimento de medição do perfil de dureza da camada tratada

Das cinco medições realizadas, os valores da menor e maior dureza medidas foram descartadas e das três restantes foi realizada uma média aritmética.

3.4.3 Análise de rugosidade

Um dos objetivos da medição de rugosidade é fornecer um indicativo do acabamento das amostras na preparação e as alterações ocorridas superficialmente durante o tratamento. O bombardeamento gerado durante a interação plasma-superfície e a introdução de novos elementos gera um campo de tensões de compressão superficial no decorrer do tempo, além de promover o arrancamento de átomos.

A análise foi realizada em um interferômetro ótico Taylor Hobson, modelo CCI Lite 3D Profile, do Laboratório de Metrologia da UTFPR. As amostras foram limpas previamente com álcool isopropílico. Foram feitas três medições aleatórias na superfície de topo, onde cada área de medição tinha $0,83 \times 0,83 \text{ mm}^2$, conforme demonstrado na FIGURA 36.

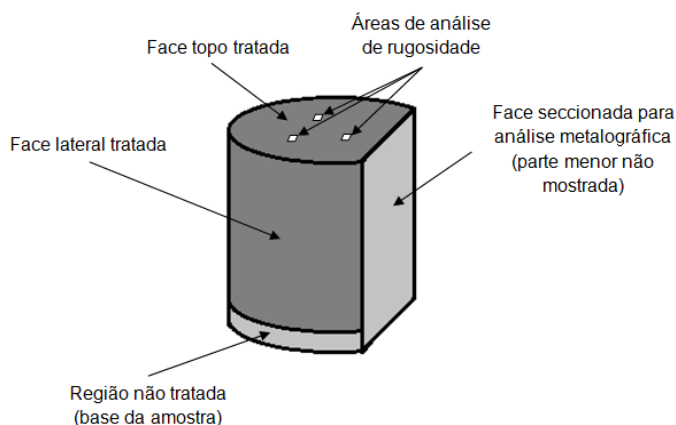


FIGURA 36 - Representação esquemática dos pontos de análise da rugosidade após tratamento assistido por plasma

A precisão de leitura é de 0,1 Å. O equipamento utiliza procedimentos automatizados para correção de forma e retorna histogramas de rugosidade, a topografia da superfície e o perfil de rugosidade através de uma seção dessa superfície. Foi aplicado um filtro gaussiano, que consiste numa função que suaviza a amplitude do sinal médio do perfil e adotado um *cut-off* (comprimento de amostragem) de 0,08 mm.

3.4.4 Análise metalográfica

Após o tratamento, as amostras foram cortadas transversalmente para a preparação metalográfica e análise microestrutural. Uma das partes cortadas foi embutida utilizando uma resina apropriada para retenção de borda. Após o embutimento realizou-se lixamento com lixas de carbetto de silício (SiC) nas granulometria entre 220 e 1200. O polimento foi realizado utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com partículas de 1 μm . Por fim, todas as amostras tratadas passaram por ataque químico utilizando o reagente Marble (revelação de fases – tempo de ataque menor que 3 segundos) e Nital 3 % (revelação de regiões sensibilizadas – tempo de ataque de 60 segundos).

As amostras foram então examinadas por microscopia ótica utilizando-se um microscópio Olympus BX51M, com o uso do software Image-Pro Plus para a obtenção das imagens com ampliação de até 1000 vezes. Também foram realizadas

imagens através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) nas amostras tratadas com TMB. O aparelho utilizado foi da marca JEOL modelo JSM 6360 LV.

Utilizando-se das micrografias obtidas foram feitas análises quantitativas de proporções de microconstituente (metalografia quantitativa), pela diferença de tonalidade na região da camada de compostos (análise de imagens). Utilizando o software de processamento e análise de imagens ImageJ (versão 1.46r) foi realizada calibração da imagens com escala de 20 μm como referência. Na sequência definiu-se os limites da imagem conforme a espessura da camada formada, que de imagem colorida é convertida para um sistema binário (somente cores em preto e branco). Feito isso, foi calculado o percentual de cada uma das cores, fornecendo assim uma dimensão quantitativa das diferentes tonalidades que formam a camada. Este procedimento foi empregado para quantificar a sensitização da camada nos tratamentos com metano e trimetilborato a 400 e 450 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos e suas comparações com resultados disponíveis na literatura científica. A metodologia empregada, conforme descrito no capítulo anterior fornecerá informações relevantes para a avaliação do uso dos precursores metano e trimetilborato (TMB) no tratamento termoquímico de nitrocementação. Os resultados deste trabalho são apresentados e discutidos em dois grupos de tratamentos de nitrocementação por plasma: os executados com metano (seção 4.1) e os executados com TMB (seção 4.2) como precursor de carbono. O parâmetro estudado em cada grupo de experimentos foi a temperatura de tratamento.

4.1 ANÁLISES DOS TRATAMENTOS DE NITROCEMENTAÇÃO COM METANO (CH_4) – Série NC-MET

4.1.1 Análise metalográfica

Na FIGURA 37 (a-h) são apresentadas metalografias da seção transversal das amostras nitrocementadas. Para revelar a microestrutura, as amostras foram atacadas com o reagente Marble. Cada linha corresponde a uma temperatura de tratamento. As ampliações utilizadas são de 200x (vista geral) e de 1000x (região próxima a camada).

Na FIGURA 37 (a-b), que se refere ao tratamento feito a 300 °C, devido a baixa temperatura, a difusão dos elementos não foi suficiente para promover a formação de uma camada de compostos contínua. Com maior ampliação são observados contornos de grãos definidos e algumas fileiras de carbonetos de cromo, que já estavam presentes antes do tratamento. Confrontando as imagens com o resultado da dureza superficial a ser apresentada, que possuem valores abaixo da amostra somente temperada verifica-se que a temperatura e o tempo de tratamento modificaram a estrutura devido ao revenimento. A essa temperatura é possível dizer que o principal efeito observado foi um revenimento na amostra, responsável pela redução de dureza.

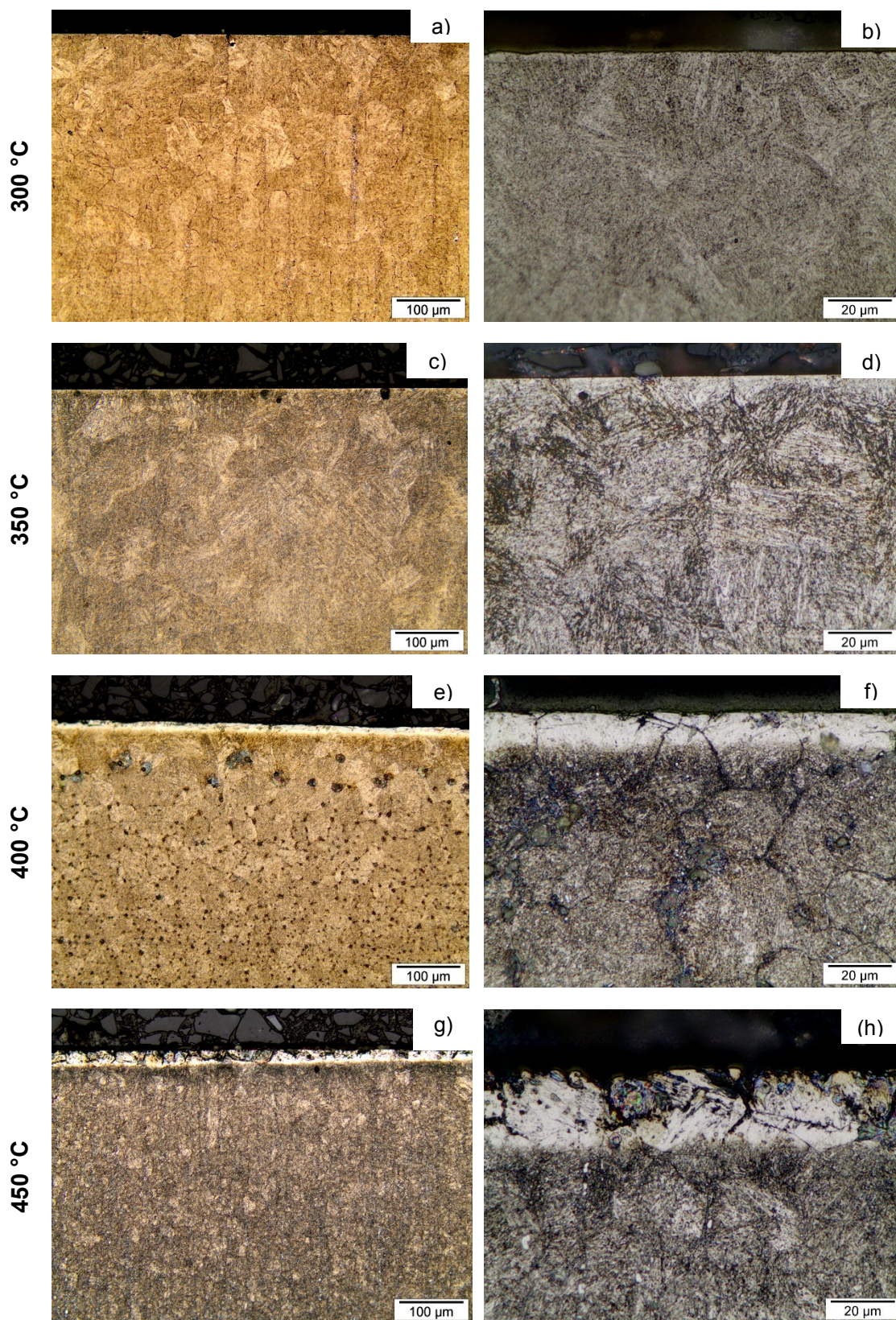


FIGURA 37 - Microestrutura da seção transversal das amostras nitrocementadas com metano. a) e b) a 300 °C, c) e d) a 350 °C, e) e f) a 400 °C, g) e h) a 450 °C. Tratamentos com duração de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 1 % CH_4 (ataque realizado com o reagente Marble)

Para a amostra tratada a 350 °C (FIGURA 37 (c-d)), apesar de diferenças nas tonalidades de cores próximas à superfície tratada, o ataque químico revelou a formação de uma camada nitrocementada incipiente. A ampliação da mesma para a medição da espessura foi de difícil análise, pois o ataque químico não permitiu uma distinção clara entre a camada e o substrato. Conforme será discutido posteriormente, os resultados de DRX nessa temperatura indicam um aumento da concentração dos elementos nitrogênio e/ou carbono em solução sólida na martensita. Pela metalografia não foi possível evidenciar claramente esta modificação da superfície, porém, os resultados de dureza sugerem alterações de alguns micrometros da superfície.

Em trabalhos publicados anteriormente, Figueroa e demais colaboradores (2005 e 2006) realizaram nitretação por plasma com implantação iônica (PIII) no mesmo material, porém com variações nos tratamentos térmicos prévios e no tempo de processamento. Para o tempo de 9 horas e temperatura de 340 e 360 °C, a análise na morfologia (MEV) e composição química mostrou contornos de grãos bem definidos, sem precipitações visíveis e com igual proporção de cromo tanto nos contornos quanto na matriz. Isso caracteriza a não precipitação de nitretos e o acúmulo de nitrogênio nessa região foi suficiente para distorcer a rede, formando martensita expandida. Acredita-se que para as micrografias da FIGURA 37 (c-d), com a metade do tempo de tratamento do trabalho relatado situação idêntica ocorreu, porém com formação de uma martensita expandida contendo nitrogênio e/ou carbono.

Para a temperatura de 400 °C, uma camada de espessura média de 11,2 µm pode ser observada (FIGURA 37 (e-f)). Além disto, a camada formada é uniforme e claramente distinguível se comparada a estrutura do núcleo da amostra. Também é observada a presença de alguns contornos de grão na camada, o qual são revelados devido ao início de precipitação de nitretos/carbonetos de cromo, fato esse corroborado por Figueroa e co-autores (2005 e 2006) em estudos de nitretação no mesmo aço, através das técnicas de EDS. Isto ocorre porque os contornos de grãos são regiões mais favoráveis a difusão de elementos, por apresentarem menores energias de ativação para difusão se comparado a movimentação de elementos intersticiais através dos reticulados (MEHRER, 2007). A essa temperatura o cromo em solução sólida passa a ter mobilidade apreciável e pela sua afinidade ao

nitrogênio são formados precipitados ao longo dos contornos. Não foi possível medir a profundidade da zona de difusão, indicando que esta região não sofreu alteração de sua resistência ao ataque químico utilizado se comparado ao substrato.

Kim e coautores (2003) obtiveram uma camada de aproximadamente 20 μm após processo de nitretação por plasma de rádio frequência a 400 °C durante 4 horas, em aço inoxidável AISI 420. Comparada a outras temperaturas e tempos de tratamentos para o mesmo aço, essa condição foi apontada pelos autores como próximo de uma condição ideal para a nitretação por plasma em aço AISI 420. Para as condições de tratamento aqui utilizadas a cinética de crescimento da camada de compostos é praticamente dividida por dois, sugerindo que o processo de nitrocementação produz camadas menos espessas que o processo de nitretação em condições similares. No tratamento de nitrocementação em aço inoxidável austenítico AISI 304 a 400 °C, Tsujikawa e equipe (2005) averiguaram a influência na distribuição de nitrogênio e carbono na região superficial de formação da camada. Através da análise via GDOES, a formação de uma região com maior concentração de carbono logo abaixo da camada nitrocementada foi observada. O nitrogênio introduzido pelo tratamento nessa temperatura fica retido em regiões mais próximas da superfície, segundo os autores.. Pela menor afinidade com o cromo, o carbono ainda consegue ter maior difusividade se comparado ao nitrogênio. Efeito semelhante pode ter ocorrido no tratamento a 400 °C do presente trabalho, conforme o perfil de dureza, mas este aspecto será debatido adiante. Também é importante ressaltar que o perfil de distribuição de nitrogênio e carbono pode variar conforme as condições de tratamento. Com isso, apesar dessa temperatura demonstrar a formação de camadas, os parâmetros do tratamento como mistura gasosa (N + C) e pressão também podem ter considerável influência na espessura final da camada. Para o presente trabalho de nitrocementação, mais estudos com variações nos principais parâmetros de tratamento serão necessários para fornecer mais subsídios sobre a distribuição dos elementos através da camada de compostos e zona de difusão.

Para a temperatura de tratamento a 450 °C, FIGURA 37 (g-h), o incremento na espessura foi de duas vezes se comparado ao tratamento a 400 °C (26,1 μm). Isso comprova o importante efeito da temperatura nos processos difusivos. Como consequência não desejada é nítido também o acréscimo na precipitação de nitretos

e/ou carbonetos de cromo, indicada pelo incremento nas fases escuras ao longo dos contornos de grão na camada. Nessa temperatura ocorre uma maior mobilidade de nitrogênio, carbono e cromo, fazendo com que haja uma transformação da estrutura da martensita em ferrita e compostos $\text{Cr}(\text{N},\text{C})$ principalmente na região dos contornos. A precipitação voltará a ser discutida nos resultados de DRX.

No presente trabalho não foi observado a formação de uma camada isolada de cementita acima da camada de compostos. Para o trabalho de Li e colaboradores (2007), realizando um tratamento de nitrocementação por plasma a 450 °C durante 20 horas no aço AISI 410 e com proporção 1:3 de $\text{N}_2:\text{H}_2$ e 1,5% de CH_4 a camada apresentou uma espessura de 81 μm . A análise dessa camada em MEV e DRX indicou uma composição de carbonitreto do tipo $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$ e cementita. A formação dessa cementita pode reduzir a difusão do nitrogênio. Para o presente trabalho acredita-se que devido ao tempo de tratamento ser menor em cinco vezes e a proporção entre $\text{N}_2:\text{H}_2$ (4:1) com CH_4 (1 %) ser baixa, a formação de uma camada de cementita uniforme foi evitada.

Nas micrografias da FIGURA 37, a morfologia entre a camada e o substrato se distingue pela diferença de tonalidade após a revelação com o reagente Marble. Essa diferença é um indicativo de uma maior resistência ao ataque químico na região da camada. Um panorama da evolução dos precipitados de nitretos de cromo na camada, conforme a temperatura de tratamento é apresentada (FIGURA 38). O ataque químico neste caso foi efetuado com o reagente Nital 3 %, que por suas características ataca somente regiões sensibilizadas, destacando apenas os locais com redução do percentual de cromo em solução sólida para todos os tratamentos. O tratamento realizado a 300 °C não é mostrado por apresentar imagem igual ao tratamento a 350 °C, ou seja, sem precipitações consideráveis.

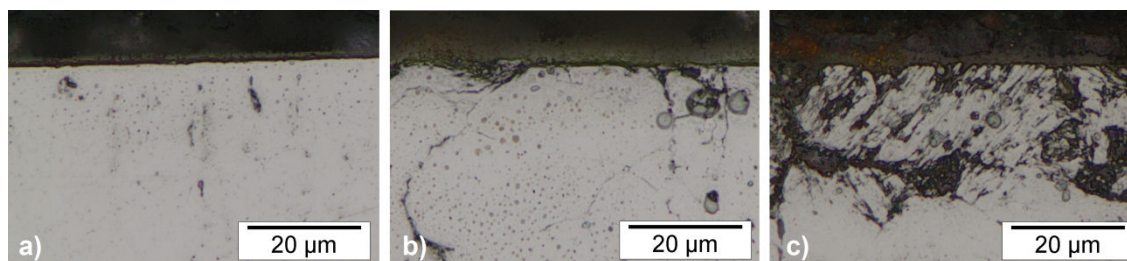


FIGURA 38 - Evolução na precipitação de nitretos/carbonetos de cromo na seção transversal das amostras nitrocementadas com metano. a) 350 °C, b) 400 °C e c) 450 °C. Tratamento com duração de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 1 % CH_4 (ataque realizado com o reagente Nital 3%)

Para quantificar a sensitização foi realizada uma medição da área sensitizada nas camadas tratadas e atacadas com Nital 3%, via análise de imagens. Foi considerada que as áreas escuras são áreas que sofreram sensitização, supostamente contendo nitretos e/ou carbonetos de cromo precipitados. As áreas de regiões claras são consideradas não sensitizadas, contendo Fe_{2-3}N e martensita expandida. Para análise foi analisada uma região escolhida aleatoriamente das camadas formadas à 400 e 450 °C (FIGURA 39), ambas em ampliações equivalentes (1000x). A imagem binária logo abaixo da original permite ao *software* distinguir estas áreas.

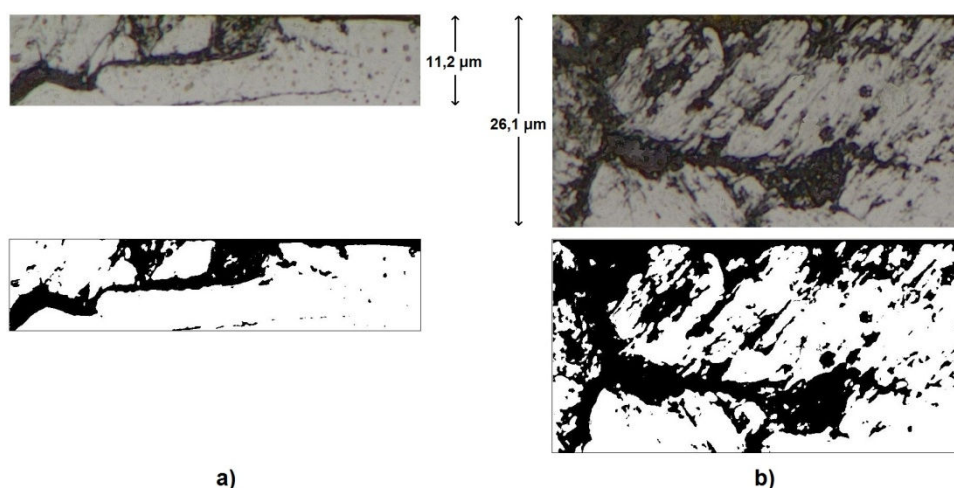


FIGURA 39 - Análise da proporção de precipitados de nitretos/carbonetos de cromo (áreas sensitizadas) da região da camada das amostras nitrocementadas com metano: a) 400 °C e b) 450 °C. Tratamento com duração de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 1 % CH_4

Os resultados dessa análise quantitativa são apresentados na TABELA 5. Por esta análise foi verificado que o incremento na sensitização (proporção de área sensitizada) de duas vezes, proporcional ao mesmo aumento de duas vezes na espessura da camada, para a temperatura de 450 °C em relação ao tratamento conduzido a 400 °C.

TABELA 5 - Valores referentes a área sensitizada em amostras tratadas com metano obtidas pelo *software* ImageJ

Temperatura de tratamento (°C)	Área total do intervalo (pixel x pixel)	Área proporcional de fases escuras (%)
400	784 x 174	23,5
450	788 x 407	40,2

Na FIGURA 40 é apresentada a evolução da espessura da camada nitrocementada para todas as condições de tratamento com metano. Os valores obtidos das micrografias apresentadas anteriormente são confrontados com o percentual da área da camada tratada que sofreu sensitização (com exceção dos tratamentos realizados a 300 e 350 °C).

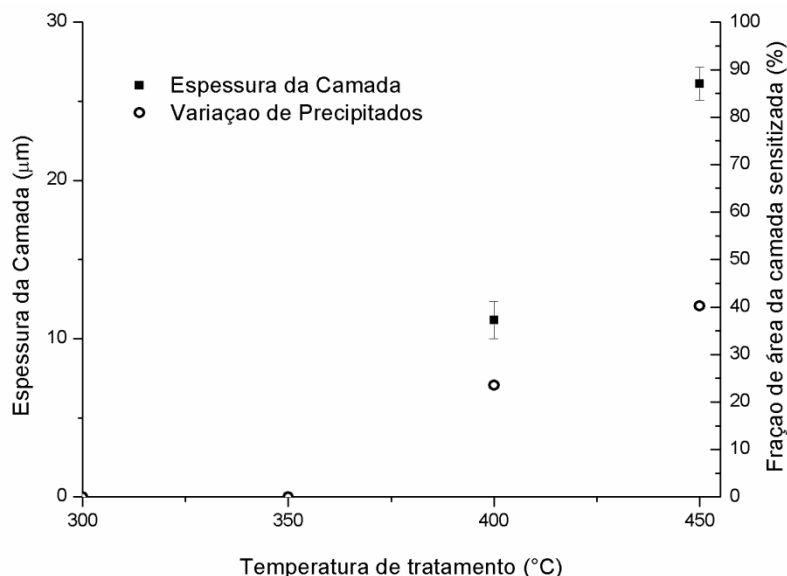


FIGURA 40 - Relação entre espessura da camada formada e percentual de área sensitizada na camada de compostos das amostras nitrocementadas com metano. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71% N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 1 % CH₄

Acompanhando esse crescimento da espessura da camada com o aumento da temperatura é observada também a maior ocorrência dos precipitados ao longo dos contornos de grão (sensitização). Tanto o aumento na espessura quanto a precipitação se deve a maior facilidade em se atingir a energia de ativação para difusão tanto de átomos substitucionais quanto intersticiais, favorecendo assim a difusão.

4.1.2 Análise das fases formadas por DRX

Os resultados de difração de raios-X (DRX) das amostras do aço AISI 420 tratadas com metano são apresentadas na FIGURA 41. Para fins comparativos também é apresentado o difratograma de uma amostra temperada (pré tratamento), mostrando a evolução dos tratamentos.

Analizando os difratogramas são observadas duas situações distintas conforme a temperatura de tratamento. A primeira é a mudança na intensidade do pico principal, de maior intensidade (entre 44 e 45 °) e secundário (entre 82 e 83 °), que decrescem com o aumento da temperatura. No pico de maior intensidade, para o tratamento a 300 °C pode-se ainda observar um alargamento assimétrico do pico. A segunda se refere ao surgimento de outros picos entre 38 a 40 °, que também variam em intensidade dependendo da temperatura de tratamento.

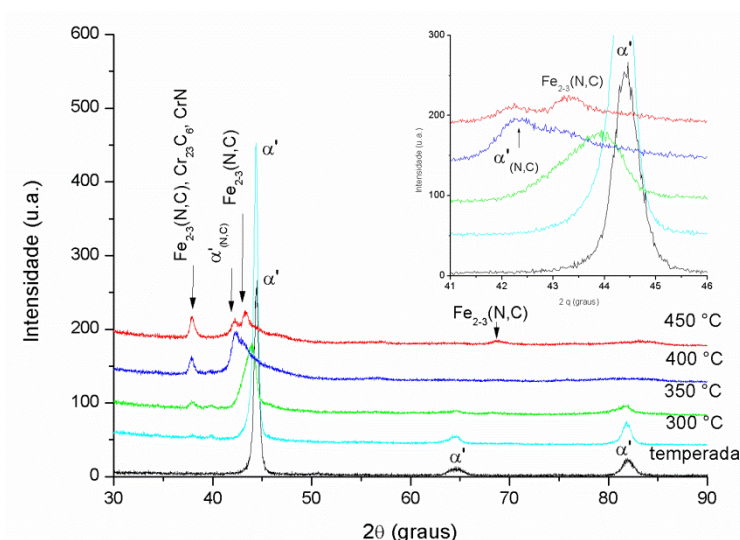


FIGURA 41 - Padrões de difração de raios-X para as condições de pré (temperada) e pós tratamento (nitrocementadas por plasma com metano). Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 1 % CH₄

Da FIGURA 41, a principal informação sobre a presença de átomos intersticiais em solução sólida vem do deslocamento do pico principal em relação à amostra somente temperada para todas as condições de tratamento. Na amostra somente temperada e tendo como referência os ângulos da ferrita (44,67 ° e 65,02 °), o tratamento de têmpera promoveu o deslocamento dos picos para os ângulos de 44,46 ° e 64,60 °, respectivamente. Esse deslocamento para ângulos menores, com diminuição na sua intensidade ocorreu pela supersaturação de carbono no resfriamento, que permaneceu aprisionado no reticulado martensítico causando variação no parâmetro de rede.

Para as amostras tratadas, com a difusão de nitrogênio e/ou carbono uma expansão no parâmetro de rede pode ser esperada na região da camada e também na zona de difusão. Os espaçamentos entre os planos cristalinos são alterados, o

que gera tensões residuais compressivas na região de difusão. Segundo *Xi et al.* (2008^a), essas tensões diminuem de intensidade com o aumento na temperatura de tratamento e com relaxamento da rede. Esse aumento de temperatura favorece a mobilidade dos elementos intersticiais e substitucionais constituintes na região de formação da camada. O resultado dessa transformação é traduzido nas transformações de fases e conseqüentemente, na alteração das propriedades superficiais do aço tratado, podendo com isso até causar diminuição da dureza superficial, conforme será apresentado.

Na temperatura de 300 °C, o DRX do material é próximo ao apresentado da amostra não tratada. A base apresenta um alargamento do pico principal, o que sugere alterações de ordem atômica pelos elementos intersticiais (N e C) do tratamento. É importante frisar que os raios-X da análise trazem informação da ordem de 4 a 5 micrometros de profundidade da superfície. Assim o DRX, pelo alargamento do pico, dá indícios relevantes de que o tratamento nessa temperatura causa alterações na composição da superfície da amostra.

No difratograma do tratamento a 350 °C verifica-se um maior efeito na formação de carbonitretos de ferro (próximo a 38 °) e maior alargamento da base do pico principal em relação à temperatura anterior. O mesmo pico poderia ser atribuído a presença de Cr_{23}C_6 , mas nesta condição não se observa sensitização e sua presença é improvável. Entretanto, não é descartada completamente a possibilidade de início de precipitação de carboneto de cromo caso esta seja insuficiente para desestabilizar a resistência à corrosão do material.

Para a temperatura de 400 °C são identificados picos de nitretos/carbonitretos de ferro. Pela metalografia apresentada na FIGURA 37(e-f) foi observado o princípio de fases escuras reveladas após ataque químico (sensitização), indicando a precipitação de nitretos/carbonetos de cromo ao longo de contornos de grão da região da camada formada. Conseqüentemente, esse elemento inicia sua mobilidade que se traduz na formação desses compostos. Entretanto, os picos destes compostos coincidem com outras fases presentes e não é possível, somente via DRX, confirmar sua presença. A afirmação de sua presença fica apoiada nas análises metalográficas das amostras tratadas e no trabalho científico com condições aproximadas de Kim e coautores (2003). E finalmente para

a condição de tratamento nessa temperatura, o grande alargamento dos picos e a mudança na posição do pico principal indicam a supersaturação de nitrogênio e carbono, que formam a fase martensítica expandida ao nitrogênio, carbono ou a ambos.

Os resultados de DRX indicam, através dos deslocamentos dos picos, que o tratamento é eficiente para a introdução de nitrogênio e carbono em solução sólida no substrato. Porém tais dados não indicam qual desses elementos promove tal efeito na estrutura (MANOVA *et al.*, 2006^b). Diante disso, a correlação desses resultados com os demais dados como metalografia e microdureza serve como parâmetro para melhor avaliação dos efeitos observados na superfície formada. Uma análise do perfil de composição química apresentaria grande relevância para uma discussão mais aprofundada, mas por dificuldade de acesso a tais medidas não foi possível de ser realizado neste trabalho.

Pela metalografia da FIGURA 37 (g-h) foi verificada a maior quantidade de precipitações de nitretos/carbonetos de cromo. Pela difratometria de raios X, o pico referente a fase CrN e Cr₂₃C₆ podem ser observados para o tratamento realizado na temperatura de 450 °C. Mesmo não indicado na DRX, as micrografias de 400 °C mostram alguns contornos de grãos com precipitações. Nessas temperaturas se caracteriza a maior mobilidade dos elementos nitrogênio e carbono para fazerem ligações com o ferro ou cromo na formação de nitretos e carbonetos. O efeito negativo é um comprometimento na resistência à corrosão do material.

4.1.4 Análise de dureza

As medidas de dureza superficial (medidas de topo) para quatro cargas (FIGURA 42) indicam o comportamento mecânico da camada tratada, bem como da estrutura do substrato logo abaixo dessa camada para cargas maiores. Para a amostra temperada, antes do tratamento termoquímico, é observada uma dureza dentro de um patamar constante próximo de 600 HV, independente da carga aplicada. Isso é um indicativo da efetividade da têmpera, onde a alteração estrutural durante o resfriamento em óleo após a austenitização dobrou a dureza superficial do material no estado recozido (327 HV_{0,3}). Porém, após os ciclos de tratamento, com

influência da temperatura e com a difusão de carbono e nitrogênio ocorre um rearranjo estrutural do reticulado martensítico e formação de novas fases com variação de dureza.

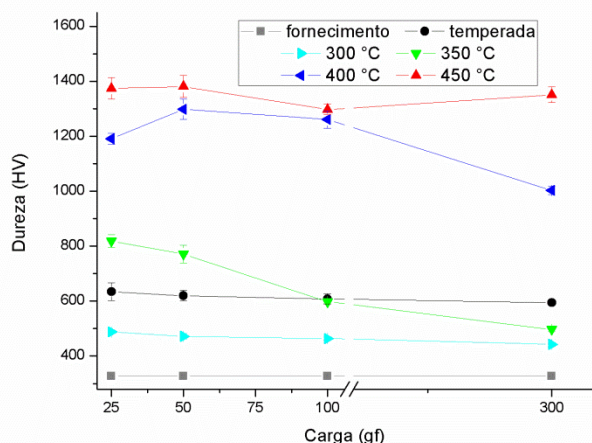


FIGURA 42 - Dureza superficial das amostras do aço AISI 420, nas condições de fornecimento, temperada e nitrocementadas por plasma com metano. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 1 % CH₄

Comparando com a amostra temperada, com a amostra tratada a 300 °C houve uma redução na dureza superficial, independente da carga aplicada. Isso pode ser creditado à baixa efetividade na difusão dos elementos nitrogênio e carbono e ao efeito de revenimento da martensita. Com cargas menores (25 e 50 gf) observa-se que a partir de 350 °C o tratamento promove um acréscimo na dureza, devido a maior mobilidade dos elementos no substrato, saturando a região com N e C, causando o início da formação da fase martensita expandida e/ou outras como ϵ – Fe₂₋₃(N,C) na superfície. Nas temperaturas de 400 e 450 °C a dureza com cargas entre 25 a 100 gf encontra-se numa faixa entre 1200 a 1400 HV, decrescendo com o aumento do carregamento para o tratamento feito a 400 °C.

Em se tratando de dureza superficial pós nitrocementação a baixa temperatura, Li e Bell (2007) encontraram 1054 HV_{0,05} tratando um aço AISI 410 previamente temperado e revenido durante 20 horas a 450 °C, com proporção de 75 % H₂ + 23,5 % N₂ + 1,5 % CH₄. No presente trabalho com a mesma temperatura de tratamento, porém conduzido durante 4 horas, a dureza medida foi de 1405 HV_{0,05}. Levando-se em consideração que a composição química de ambos os

aços são muito próximas, a diferença entre as durezas pode estar relacionada aos seguintes fatores:

- a) A têmpera realizada previamente ao tratamento distorce a rede e favorece a formação de mais caminhos de difusão para os elementos intersticiais (N e C). Já um revenimento prévio ao tratamento por plasma (como no caso de Li e Bell) reduz essas a concentração de caminhos de fácil difusão. Com isso, na condição temperada tem-se a maior probabilidade de reforço na rede pelos elementos;
- b) Baseando-se na FIGURA 13, a têmpera no aço AISI 420 gera durezas na faixa de 600 HV. Um revenimento pós têmpera no aço AISI 410 reduz a dureza para valores próximos de 350 HV. Com isso, a dureza prévia do substrato influencia na dureza final após tratamentos de nitrocementação por plasma;
- c) A proporção de nitrogênio é três vezes maior no presente trabalho. As proporções de carbono são próximas em ambos. Com isso, verifica-se principalmente a preponderância do nitrogênio sobre o carbono na formação de carbonitreto ($\epsilon - \text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$) superficialmente, justificando a maior dureza.

O perfil de microdureza das amostras nitrocementadas por plasma com metano é apresentado na FIGURA 43. Para o tratamento feito a 300 °C, o perfil de dureza permaneceu constante da superfície até o interior da amostra, apresentando redução média de 150 HV_{0,025} em relação ao material somente temperado. Patamar semelhante também é encontrado no tratamento realizado a 350 °C, a partir da distância de 20 µm da superfície em direção ao núcleo do material, com decréscimo na dureza em 1,5 vezes entre 10 a 20 µm de profundidade da superfície (queda de 750 para 500 HV_{0,025}). Essa dureza pode estar associada aos elementos intersticiais inseridos na amostra nessa temperatura (FIGURA 37 (c-d)), fato esse também corroborado com a dureza de topo para a mesma carga (25 gf) aplicada. Nessa condição, a resistência a penetração do indentador foi superior à amostra não tratada e ao tratamento feito a 300 °C (FIGURA 42). Pelos padrões de difração de raios-X apresentados na FIGURA 41, o deslocamento para menores ângulos da base do principal pico é indício de alterações estruturais. Para o tratamento à

350 °C, a quantidade de elementos intersticiais inseridos no reticulado da região superficial contribui de maneira importante para o aumento de dureza observado.

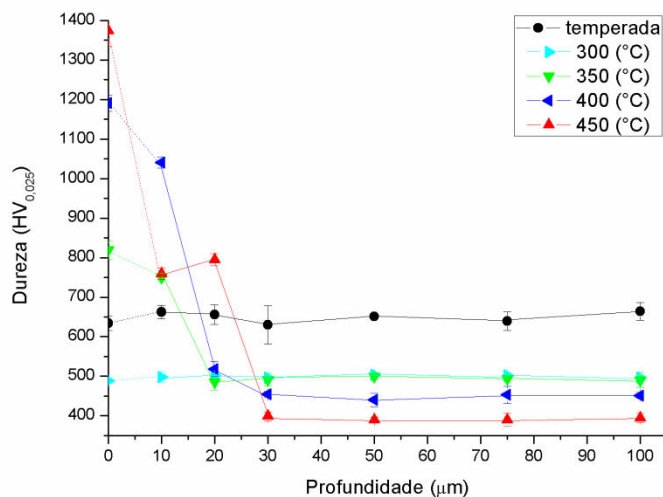


FIGURA 43 - Perfis de microdureza da seção transversal das amostras: somente temperada e nitrocementadas por plasma com metano. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 1 % CH₄

Para as temperaturas de 400 e 450 °C, a partir de 30 μm as durezas nessas condições apresentaram patamares inferiores aos tratamentos anteriormente descritos em menores temperaturas, o que era esperado devido ao efeito de revenimento do substrato durante o tratamento.

No tratamento realizado a 400 °C, a micrografia (FIGURA 37 (e-f)) indica o princípio da precipitação de nitretos de cromo. Aliado a isso tem-se a supersaturação da rede por nitrogênio e carbono no reticulado martensítico, que promove a expansão da martensita ao nitrogênio, carbono ou a ambos conforme indicado no DRX (FIGURA 41). Essa distorção na rede promove alteração na distancia interplanar e tensões residuais que refletem na alta dureza apresentada pela camada, de acordo com (KIM e BELL, 2003; LI e BELL, 2006; XI *et al.*, 2008^{a,b}).

Para Pinedo (2004^b) a nitretação por plasma em aço AISI 420 para temperaturas acima de 400 °C promove, além das reações entre o cromo e o nitrogênio na formação de CrN e Cr₂N, a dissolução de alguns carbonetos. Após a precipitação de nitretos para cada condição de tratamento, a transição de fases formadas na interface camada-substrato resultará numa camada do tipo planar, que confere a variação abrupta observada no perfil de dureza. Dessa forma, nessas

temperaturas são esperadas durezas elevadas na camada tratada e uma queda abrupta para um patamar de menor dureza referente ao núcleo da amostra. Essa característica do perfil de dureza, para o caso da nitretação feita por Pinedo também vem de encontro as comparações realizadas por Cheng e colaboradores (2005) em aço inoxidável austenítico, onde o perfil nitretado é o mais abrupto, conforme já mostrado na FIGURA 19 deste trabalho.

Essa situação também é observada no presente trabalho de nitrocementação por plasma, onde as micrografias mostram camadas planas na região de transição do substrato. Assim, a forma do perfil de dureza medido é atribuída à maior proporção de nitrogênio na mistura gasosa, onde se obtém maiores durezas superficiais pelo efeito do nitrogênio. Entretanto deve-se fazer a ressalva de que a distancia entre os pontos do perfil de dureza é de 10 μm , logo poderia existir uma região de transição, mas com espessura inferior a 10 μm , não detectada nas medidas. Por esse motivo foi adicionado para comparação na FIGURA 43 as durezas de topo para mesma carga aplicada (25 gf), considerando estes os valores na superfície a "zero de profundidade".

O aumento no percentual de precipitados ao longo dos contornos de grãos na camada, para o tratamento realizado a 450 °C (FIGURA 39) indica a redução do teor de cromo e nitrogênio/carbono em solução sólida, o que condiz com a queda na dureza logo abaixo da superfície. Com a progressão na profundidade, a 20 μm da superfície, a dureza volta a aumentar até um valor máximo de 795 HV_{0,025} com nova queda até o patamar de 400 HV_{0,025}. A dureza verificada na região compreendida entre 10 a 20 μm sugere uma zona rica em precipitados. Parte do nitrogênio/carbono foi retirada de solução sólida e ligou-se ao cromo, mas pelas durezas de topo (FIGURA 42), a região não avaliada entre 0 e 10 μm pode apresentar fases de maiores durezas.

Esses resultados de microdureza, principalmente próximos à superfície vêm corroborar com o fato da menor ou maior dureza de topo com carga de 100 gf. Isso indica que a maior quantidade de nitrogênio e carbono na região superficial é efetivamente benéfica no aumento da resistência superficial.

Com os resultados obtidos foi possível elaborar um diagrama de contorno (FIGURA 44), que relaciona a temperatura de tratamento com a dureza a diversas profundidades da amostra. Este diagrama pode se tornar uma ferramenta útil para prever resultados de tratamentos futuros. Também serve por refletir os efeitos de endurecimento devido a presença do nitrogênio e carbono intersticial nas condições de tratamentos avaliados.

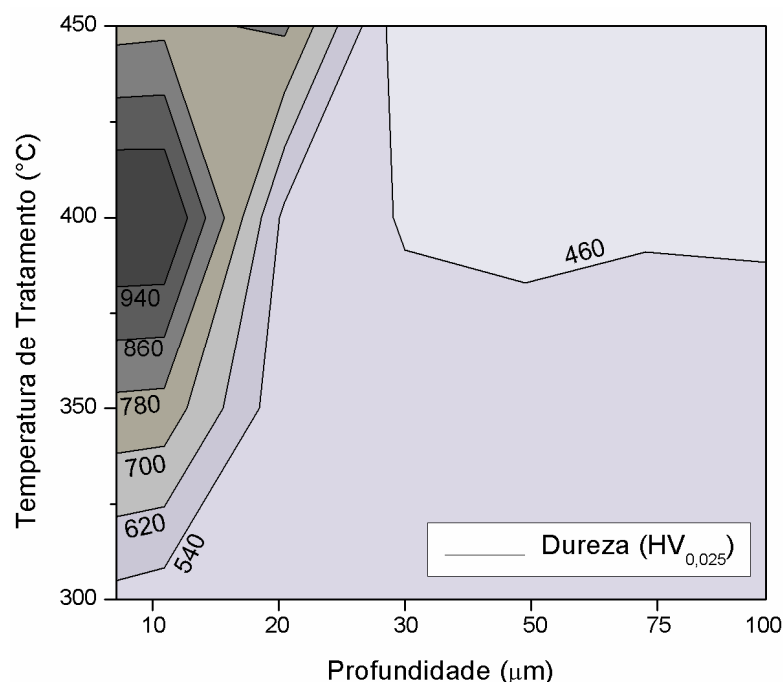


FIGURA 44 - Diagrama de contorno de dureza vickers das amostras nitrocementadas por plasma com metano. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 1 % CH₄

Esse diagrama parte dos resultados de durezas obtidos nas medições de microdurezas. Por ele é possível visualizar que a condição tratada a 400 °C fornece resultados de dureza "superficial" superiores aos demais tratamentos. Nessa temperatura e tempo, Kim e coautores (2003) sugerem como condição ideal para o tratamento de nitretação por plasma no aço AISI 420. Na presente pesquisa, devido a maior proporção de nitrogênio na mistura gasosa do que carbono, a afirmação de Kim está de acordo com o tratamento com metano. Mais estudos serão necessários para avaliar outras proporções na mistura gasosa e sua influencia na variação de dureza ao longo da seção transversal do aço tratado.

4.1.5 Análise da rugosidade das superfícies tratadas

As medições de rugosidades foram realizadas em três locais escolhidos aleatoriamente no topo de cada amostra. Na FIGURA 45 são apresentados os valores de rugosidade, através do parâmetro S_a (média aritmética da rugosidade superficial dentro de uma área de $0,83 \times 0,83 \text{ mm}^2$), em função da temperatura de tratamento. Para efeitos comparativos, o valor de rugosidade de uma amostra antes do tratamento foi adicionado.

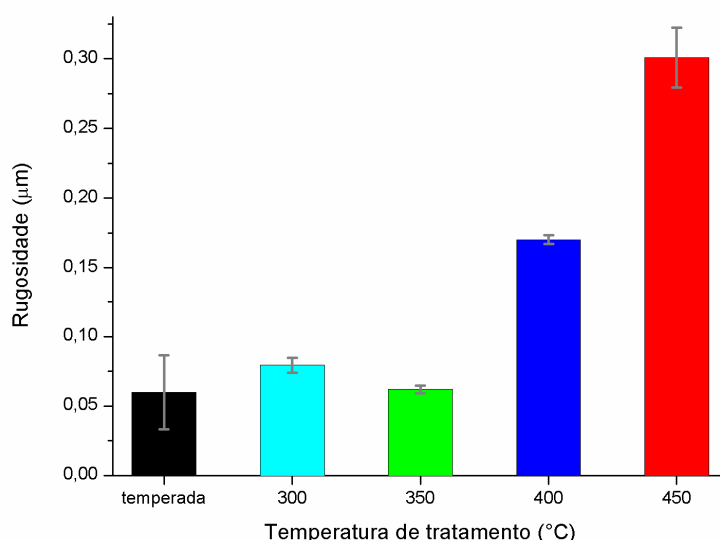


FIGURA 45 - Rugosidade das amostras temperada e nitrocementadas por plasma com metano. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 1 % CH_4

Numa comparação entre as amostras tratadas com a amostra temperada é perceptível que há aumento na rugosidade conforme aumenta-se a temperatura de tratamento. A superfície após tratamentos a 300 e 350 °C manteve-se dentro do desvio padrão da rugosidade superficial apresentada no pré-tratamento. Para as temperaturas de 400 e 450 °C, o parâmetro de rugosidade superficial (S_a) teve aumentos em três e seis vezes, respectivamente, após os tratamentos. Estes resultados sugerem que, a partir de 400 °C a energia de bombardeamento envolvida ou as alterações devido as mudanças de fase são suficientes para promover uma deformação local e modificação da topologia da amostra.

Essa energia também pode ser responsável pelo maior favorecimento de espécies ativas, contribuindo também no aumento da espessura da camada

(FIGUEROA *et al.*, 2005). Com o aumento na intensidade de *sputtering* pelo incremento do tempo efetivo de descarga, para maiores temperaturas pode-se esperar maior arrancamento de átomos da superfície em tratamento com alterações de topografia.

Conforme comentado anteriormente, acima de 350 °C iniciam-se as transformações de fases, que são nítidas na formação de camada e sensitização nos tratamentos conduzidos à 400 e 450 °C. Com o aumento na temperatura em 50 °C ocorreram mais precipitações, o que a nível atômico acaba promovendo modificações estruturais na região da camada superficial. Logo, a rugosidade pode também ser relacionada com estas mudanças microestruturais e possíveis tensões geradas no processo de transformação de fase.

4.1.6 Conclusões parciais sobre a série NC-MET

Pelos resultados obtidos pode-se concluir, para as condições avaliadas, que:

1. Através das análises metalográficas verificou-se a formação de camada nitrocementada a partir de 400 °C, com valor aproximado de 11,2 µm. A espessura aumenta em duas vezes (26,1 µm) com o incremento em 50 °C da temperatura. Para as temperaturas menores (300 e 350 °C) a seção transversal não revela fases distintas que caracterizem camada e substrato;
2. A medida que eleva-se a temperatura, também se eleva a precipitação de nitretos e/ou carbonetos de cromo ao longo dos contornos de grão, conforme revelado por ataque químico. A camada de compostos oferece uma maior resistência a ataque, mas com o aumento de regiões com precipitados ocorre um empobrecimento de cromo da matriz, reduzindo com isso a resistência ao ataque químico e supostamente à corrosão do material;
3. A análise dos difratogramas de raios X indicam a formação de fases tipo carbonitretos ϵ – $\text{Fe}_{2-3}(\text{N,C})$ e também uma fase denominada de martensita expandida. Esta última não foi identificada diretamente por não haver referências exatas em cartas de fases, porém sugerida no tratamento efetuado a 350 e 400 °C. A consequência direta dessa alteração na estrutura se reflete na dureza superficial. As medidas de DRX levam a crer que apesar

de não existirem evidências microestruturais e nas medidas de dureza, alterações microestruturais já existem nos tratamentos a 300 °C;

4. Os ensaios de dureza mostram importante acréscimo na dureza em tratamentos realizados a 400 e 450 °C. Isso se deve à formação de nitretos e a supersaturação da rede por nitrogênio e carbono, que deformam ainda mais a estrutura cristalina da martensita e promove tensões residuais.
5. A rugosidade da superfície tratada aumenta para tratamentos a partir de 400 °C. O que foi atribuído ao aumento no *sputtering* promovido pelo plasma e também às transformações e formações de compostos como CrN, por exemplo.

4.2 ANÁLISES DOS TRATAMENTOS DE NITROCEMENTAÇÃO COM TRIMETILBORATO ($B(CH_3O)_3$) – Série NC-TMB

4.2.1 Análise macroscópica

Devido ao fato do completo desconhecimento na realização do tratamento termoquímico de nitrocementação por plasma utilizando como fonte de carbono o trimetilborato, essa seção fornecerá observações das condições superficiais das amostras depois de retiradas do reator, onde as primeiras diferenças já podiam ser observadas. Não foi realizado o mesmo tipo de análise para as amostras tratadas com metano pelo fato das condições superficiais apresentarem características próprias já esperadas para esse tipo de tratamento, como coloração típica, ligeiramente escurecida.

Na FIGURA 46 é apresentado o aspecto superficial das amostras tratadas a 350, 400 e 450 °C após serem retiradas do reator de tratamento. A amostra de 300 °C apresentou a mesma aparência da de 350 °C. É observável a olho nu uma camada (ou filme) de aparência vítrea, que causa variação de tonalidade de cores, provavelmente cores interferenciais representando a variação de espessura de um filme transparente (FIGURA 47a). No topo, anéis coloridos são nítidos principalmente nas amostras tratadas a 400 e 450 °C. Supostamente este filme é um composto a base de boro ou contendo o mesmo, possivelmente óxido e ou nitreto de boro. Após algumas horas expostas ao ar atmosférico, as amostras adquirem leve

ofuscamento, que pode ser devido a reações químicas como descritas por Castro (1989) e Erdemir *et al.* (1990), onde moléculas de óxido de boro são hidratadas e se transformam em ácido bórico.

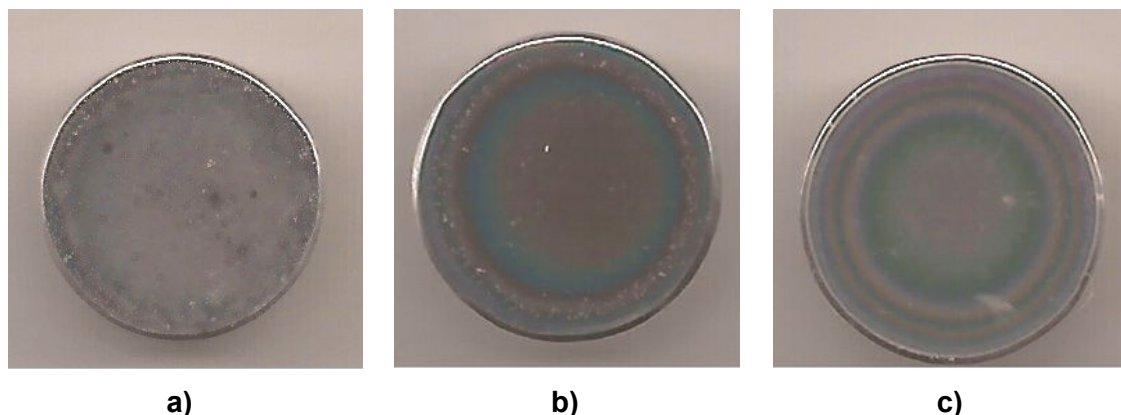


FIGURA 46 - Imagens das amostras logo depois de retiradas do reator: a) 350 °C, b) 400 °C e c) 450 °C, com duração de 4 horas. Os diâmetros das amostras são de 9,5 mm

A superfície das amostras tratadas com TMB, principalmente a 400 e 450 °C apresentam reflexão de cores distintas conforme região tratada. Indentações de topo mostram que há fragmentação e movimentação de material conforme a carga aplicada. No aumento do carregamento, em alguns casos ocorrem trincas radiais junto as diagonais de indentação (FIGURA 47b), condizente com comportamento de materiais frágeis.

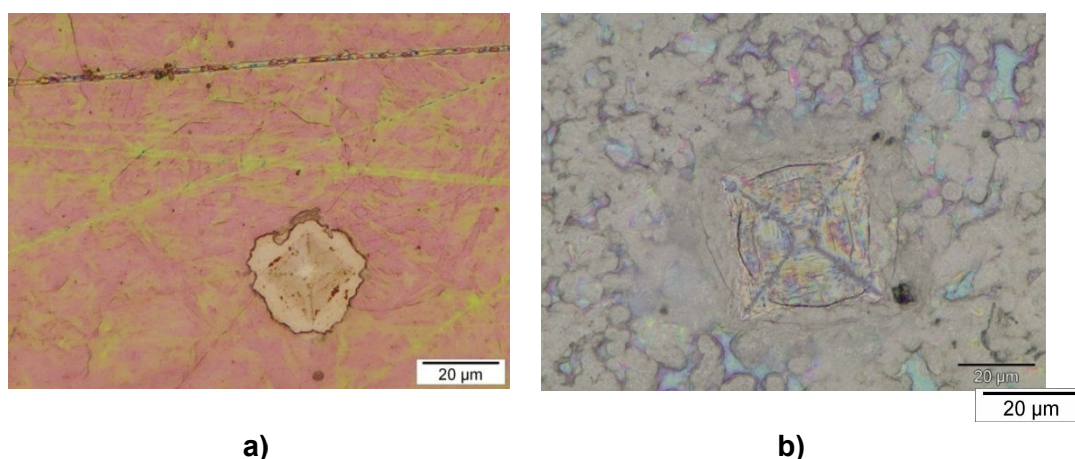


FIGURA 47 - Micrografia de topo da amostra tratada a 400 °C. Impressão após indentação vickers com carga de a) 25 gf e b) de 100 gf

Pelo fato da molécula de trimetilborato possuir em sua composição hidrogênio, oxigênio e boro, as reações de dissociação-recombinação promovidas pelo plasma podem favorecer a formação de compostos tendo o boro como elemento principal. A ligação preferencial com o oxigênio pode gerar óxido de boro,

que se formaria na superfície conforme a temperatura de tratamento. O óxido de boro, quando exposto ao ar atmosférico sofre hidratação e converte-se em ácido bórico, que é muitas vezes utilizado como filme lubrificante sólido, conforme Erdemir *et al.* (1990) e Deshmukh *et al.* (2006), que poderia ser uma característica interessante para aplicações tribológicas. O estudo desta camada e de seu comportamento tribológico pode apresentar interesse em trabalhos futuros.

Um mês após o tratamento foi observado (FIGURA 48) o surgimento de manchas, que em geral nucleiam-se em regiões aleatórias, o que não permite correlacioná-las com locais propícios de formação de óxidos ou com a cor adquirida em certo ponto após o tratamento. Após iniciadas essas manchas podem ou não interligarem-se. Supõe-se que microfissuras no ato do resfriamento no reator ou após contato da amostra com o ar atmosférico levem a reações químicas localizadas nessas fissuras devido à sensibilização da camada tratada. Serão necessários estudos mais detalhados para compreender como esta camada se forma, seu comportamento e sua influência na oxidação das superfícies tratadas.

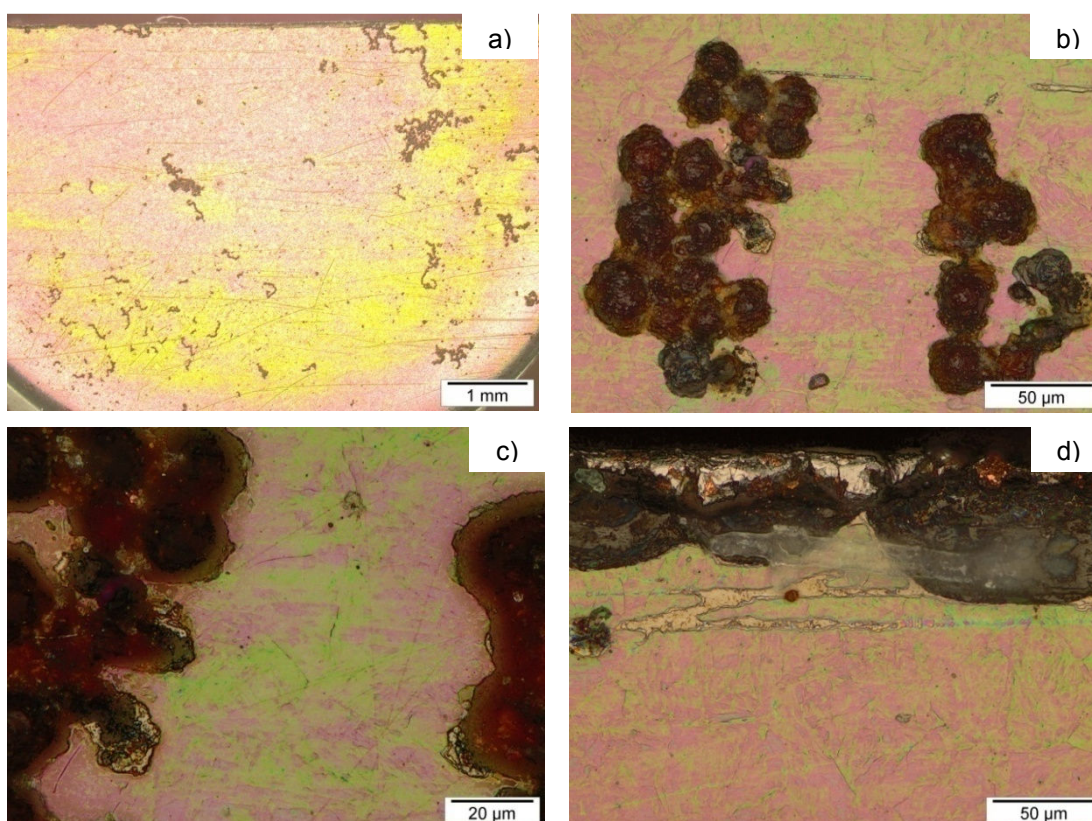


FIGURA 48 - Micrografia da seção de topo da amostra tratada a 400 °C durante 4 horas, com manchas apresentadas após 30 dias do tratamento. Ampliações em a) 10x, b) 500x, c) 1000x da seção de topo e d) 500x da borda central da amostra

A próxima seção discutirá os efeitos do tratamento através da seção transversal do aço AISI 420 tratado com TMB, similar ao apresentado para os tratamentos com metano.

4.2.2 Análise metalográfica

A microestrutura da seção transversal de amostras obtidas do tratamento conduzido com trimetilborato (TMB) na temperatura de 300 °C é apresentada na FIGURA 49 (a-b). A seção transversal após o tratamento apresenta precipitados de carbonetos de cromo não dissolvidos. Essa temperatura também não foi suficiente para promover a formação de uma camada de compostos, conforme ilustrado pela homogeneidade da estrutura por toda a seção.

A baixa difusividade dos elementos nitrogênio e carbono podem explicar o observado, conforme o ocorrido na mesma condição do tratamento com metano como precursor de carbono. Por análise de DRX a ser discutido (FIGURA 57), as reações plasma-superfície podem ter promovido leve distorção na rede, mas insuficiente para afirmar uma condição de saturação ou formação de fases devido aos elementos intersticiais. Este resultado pode também estar relacionado a liberação de átomos de oxigênio pelo rompimento da molécula de TMB. O oxigênio acaba por unir-se ao nitrogênio (MALISKA *et al.*, 1997) e ao carbono disponível no plasma reduzindo a disponibilidade destas espécies, que combinado à baixa temperatura reduz as chances de enriquecimento superficial. O oxigênio poderia estar ainda agindo na formação/manutenção de uma camada de óxido passiva dificultando a difusão do carbono e do nitrogênio.

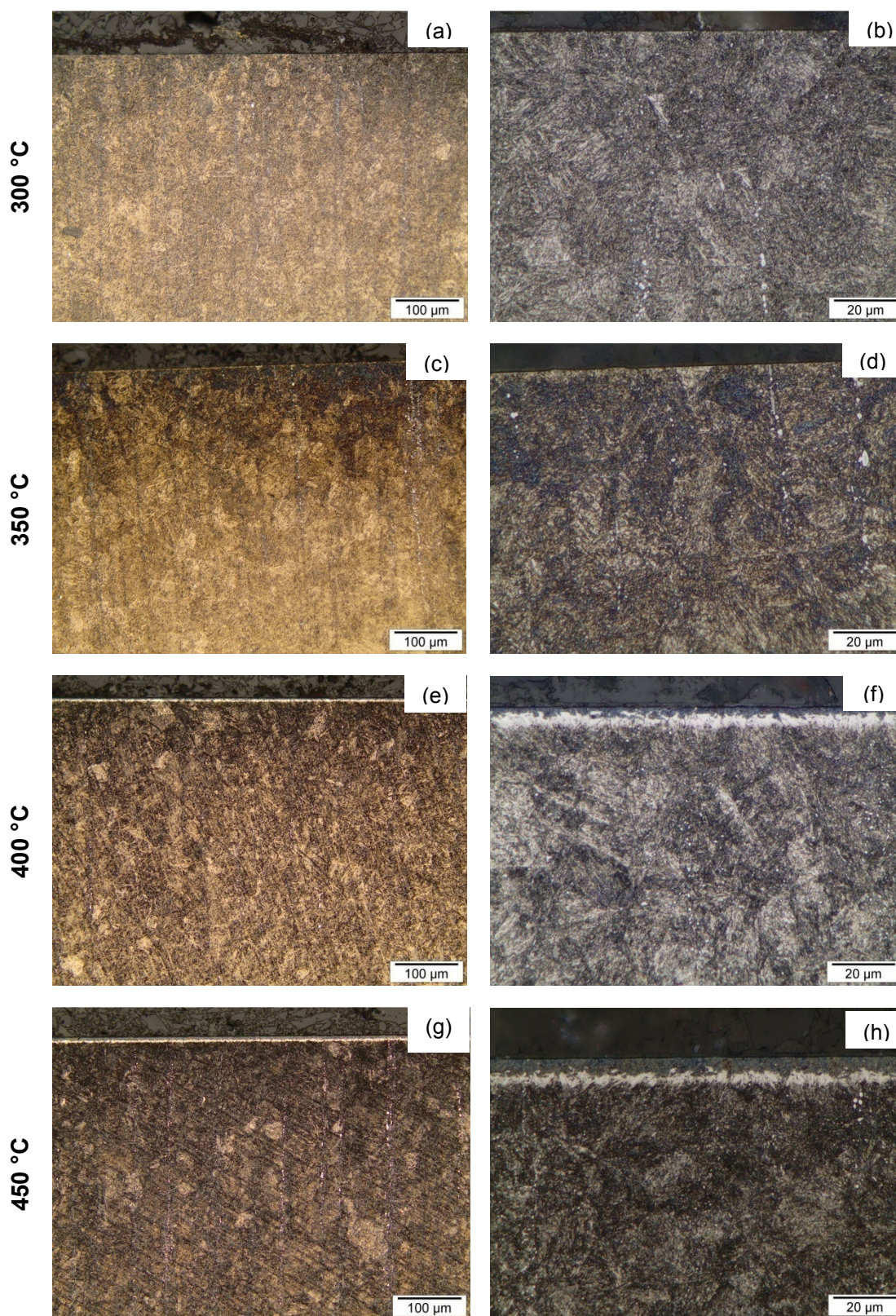


FIGURA 49 - Microestrutura da seção transversal das amostras nitrocementadas com TMB. a) e b) a 300 °C, c) e d) a 350 °C, e) e f) a 400 °C, g) e h) a 450 °C. Tratamento com duração de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 0,05 % TMB (ataque realizado com o reagente Marble)

Mesmo com a formação de camadas a 400 e 450 °C, as morfologias em direção ao núcleo das amostras de todas as estruturas tratadas com TMB apresentam similaridades, independente da temperatura de tratamento. Mesmo com a austenitização conduzida a 1050 °C, ainda foi possível observar carbonetos dispersos na matriz. Do diagrama da FIGURA 14 a precipitação de carbonetos ocorre à temperatura abaixo de 960 °C e com resfriamento lento. O perfil de dureza a ser apresentado posteriormente não mostra variações de durezas do núcleo da mesma ordem de grandeza dos observados nos tratamentos com metano, mesmo se a faixa de temperatura utilizada nos tratamentos com TMB encontrar-se dentro de condições de revenimento. Para Pinedo (2000), o processo de revenimento desse material em temperaturas entre 300 a 500 °C promove um endurecimento secundário pela precipitação de carbonetos de elemento de liga.

Em relação ao tratamento a 300 °C, a amostra tratada a 350 °C (FIGURA 49 (c-d)) apresenta microestrutura similar. Pelo ataque químico não são observáveis grandes modificações microestruturais, o que indica o efeito do tratamento na transformação da estrutura em martensita revenida (PINEDO, 2000).

O acréscimo na temperatura de tratamento pela elevação do t_{ON} promove uma maior dissociação de espécies constituintes da mistura gasosa, e contribuindo para uma maior difusão das mesmas. Similarmente ao ocorrido na mesma temperatura com o tratamento com metano, pela metalografia é possível afirmar a formação de camada nas temperaturas de 400 e 450 °C (FIGURA 49 (e-f) e (g-h) respectivamente). Os resultados de DRX e dureza de topo também indicam alterações superficiais.

Foram realizadas imagens de MEV (FIGURA 50) em amostras não atacadas utilizando o detector de elétrons retroespalhados. Mesmo pelas micrografias de MEV na amostra tratada a 350 °C, não foi possível distinguir diferenças na microestrutura, desde a região superficial e em direção ao interior da amostra.

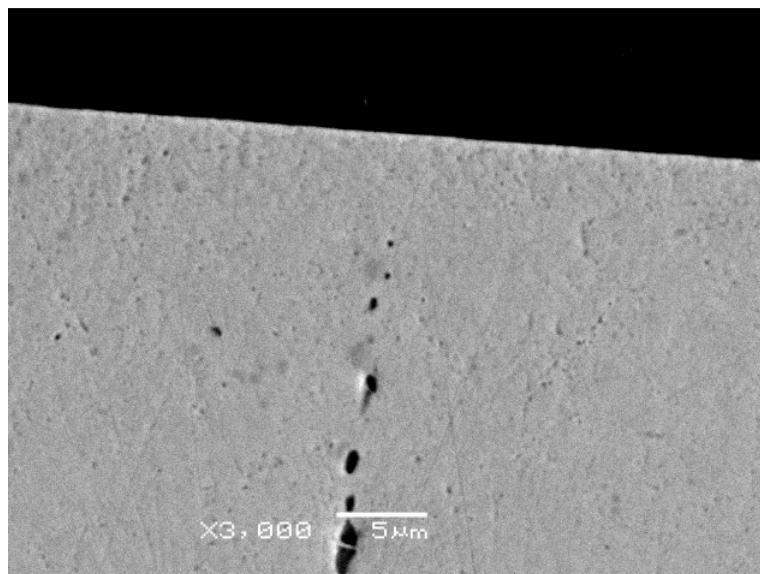


FIGURA 50 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra nitrocementada com TMB a 350 °C durante 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB

Para o tratamento conduzido a 400 °C (FIGURA 49 (e-f)), a formação de uma camada de compostos multifásica é nítida após o ataque químico. Na região da camada é possível distinguir fases escuras altamente concentradas na superfície. No tratamento feito com metano, o início da precipitação de nitretos pelos contornos de grão ocorreu em concentrações muito abaixo dos apresentados na mesma condição com TMB.

Para essa temperatura de trabalho a dissociação do TMB não influenciou no fornecimento de nitrogênio para a difusão na amostra, ou seja, mesmo com o oxigênio dissociado, a oferta do mesmo permitiu a formação de nitretos. Comparado ao tratamento com metano a 400 °C, a espessura total da camada de compostos formada foi de aproximadamente 0,6 vezes (redução de 11,2 para 7,1 μm). Possivelmente, a diferença na físico-química do plasma entre os tratamentos pode ser a origem desta variação de espessura.

Na comparação entre os tratamentos com metano e trimetilborato, o fato do carbono encontrar-se em menor quantidade frente ao nitrogênio, esta influencia na espessura da camada. Confrontando resultados de tratamentos de nitretação, cementação e nitrocementação por plasma em AISI 410, Li e colaboradores (2007) verificaram essas diferenças na espessura das camadas formadas devido a diferença na proporção e difusão dos elementos intersticiais. Quando o nitrogênio é predominante (nitretação), as camadas apresentam menores espessuras se

comparadas as formadas por cementação. Na nitrocementação há uma redução na espessura pela difusão conjunta de nitrogênio e carbono, que concorrem pelos sítios intersticiais livres. Da FIGURA 49 (e-f) fica evidente a sensitização, possivelmente com alta concentração de precipitados (CrN) superficialmente e tendo fases clara logo abaixo, possivelmente $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}(\text{N,C})$, situações essas também relatadas por Blawert *et al.*, (2000) e Thaiwatthana *et al.*, (2002).

Os elementos intersticiais fornecidos (N + C) pela mistura gasosa indicam a tendência pela formação de compostos tipo $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ na superfície, conforme descrito por Slycke (1988) *apud* Bell *et al.* (2000) e mostrados nas FIGURAS 23 e 24. Porém, nesse tratamento com TMB, não há de se negligenciar a presença do oxigênio, que também pode ser dissociado pelo plasma e consumir parte do nitrogênio e carbono disponível para difusão. O efeito do boro na disponibilidade de espécies é ainda mais difícil de ser analisado visto o pequeno número de trabalhos disponíveis na literatura.

A análise de MEV por detector de elétrons retroespalhados (BEI), para a amostra tratada a 400 °C (FIGURA 51), utilizando amostras não atacada mostra a formação de novas fases na região superficial da amostra, com variações ao longo da seção.

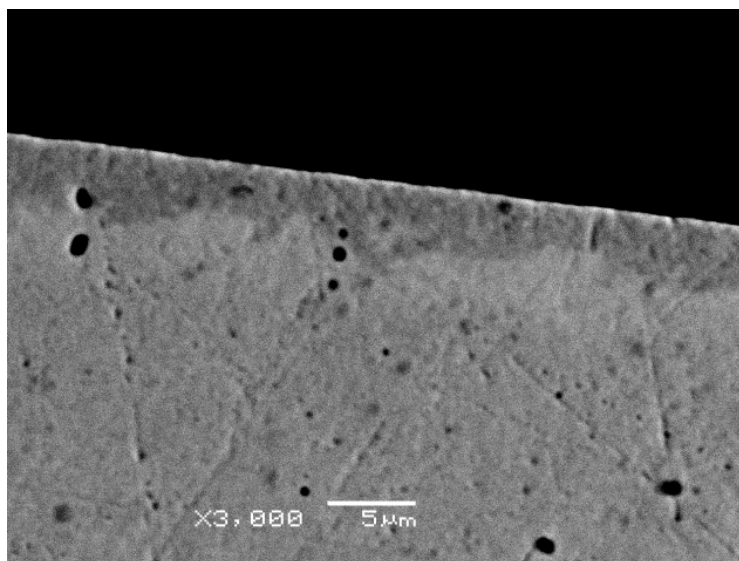


FIGURA 51 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra nitrocementada com TMB a 400 °C durante 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 0,05 % TMB

Por fim, para a temperatura de 450 °C (FIGURA 49 (g-h)) houve um pequeno acréscimo na espessura da camada (9,3 μm), novamente com formação de duas regiões distintas, similar ao tratamento anteriormente descrito. Quando comparada as imagens do tratamento realizado com metano na mesma temperatura, a formação de precipitados naquela situação se apresenta concentrada nos contornos de grãos. Para o presente caso, a região escurecida apresenta uma uniformidade ao longo de toda a camada de compostos, ocupando considerável parcela da área superficial da camada. A morfologia da fase branca abaixo da zona de precipitados, em formato de dente de serra, indica significativo entrave mecânico na interface entre a camada e o substrato. Também para essa condição, a estrutura não teve mudanças significativas no substrato.

A análise por MEV utilizando o detector de elétrons retroespalhados (FIGURA 52) em amostras tratadas a 450 °C não atacadas revela as mesmas características apresentadas na amostra de 400 °C.

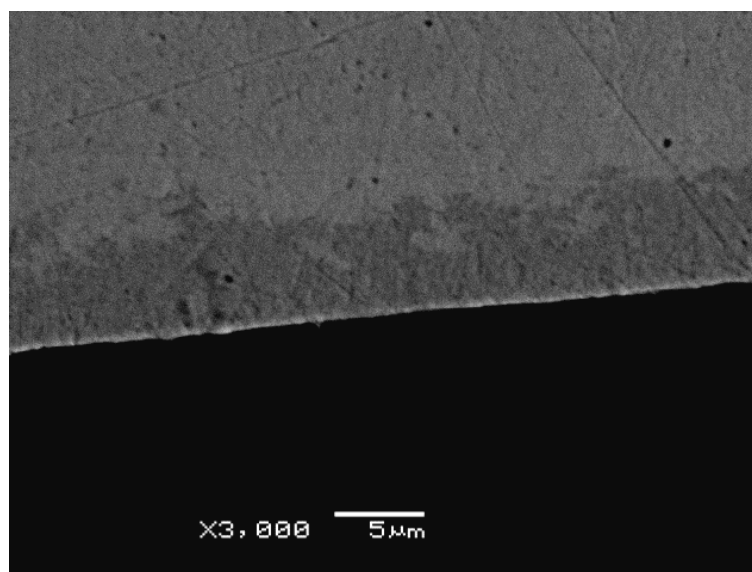


FIGURA 52 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra nitrocementada com TMB a 450 °C durante 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N_2 + 18 % H_2 + 10 % Ar + 0,05 % TMB

Cheng e colaboradores (2005) também descrevem a formação de uma região superficial contínua e fortemente concentrada de CrN, após nitrocementação por plasma. Situação essa idêntica as apresentadas nas FIGURAS 49 (e-h), 51 e 52 do presente trabalho. Pelas informações descritas, eles justificam tal efeito pelo tratamento já se encontrar em temperatura crítica para tais formações (475 °C), a

condição do substrato e aos elementos de liga presentes no material (AISI 316) e o tempo de processamento (12 h). Figueroa e coautores (2005) também relatam essa substancial formação de CrN para o AISI 420 nitretado por plasma PIII a 500 °C durante 4 horas.

Mediante essas comparações, para tratamentos tendo o TMB como fornecedor de carbono e tempos de 4 horas é suposto que uma temperatura crítica a partir de 400 °C já conduza a precipitações de nitretos e/ou carbonetos de cromo. As diferenças nas espessuras das camadas formadas por metano ou TMB pode estar relacionada a presença do oxigênio no último caso. Mesmo com o hidrogênio constituindo 18 % da mistura gasosa, com a intenção de promover ligações atômicas e/ou moleculares com o oxigênio, parte do N e C dissociado também pode estar se associando ao oxigênio. O filme mostrado na FIGURA 46, não é observável nas imagens das seções transversais, mas este pode ser a causa para a redução da difusão dos elementos nitrogênio e carbono. O resultado é a diminuição na espessura das camadas com o mesmo tempo de tratamento. Maiores estudos serão necessários para a compreensão dos efeitos dos demais parâmetros como tempo e concentração de TMB, a fim de mapear os pontos de transição na formação de camadas e conseqüentemente, as precipitações.

Para verificar a composição química da camada tratada foram realizadas análises por EDS em dois pontos distintos: um dentro da fase clara (ponto 1) e outro na fase escura (ponto 2), conforme demonstrado na FIGURA 53. Deve-se ressaltar que a técnica de EDS não é sensível o suficiente para quantificar elementos considerados leves como nitrogênio e carbono. Assim os resultados obtidos não permitem detectar claramente a diferença entre as regiões analisadas.

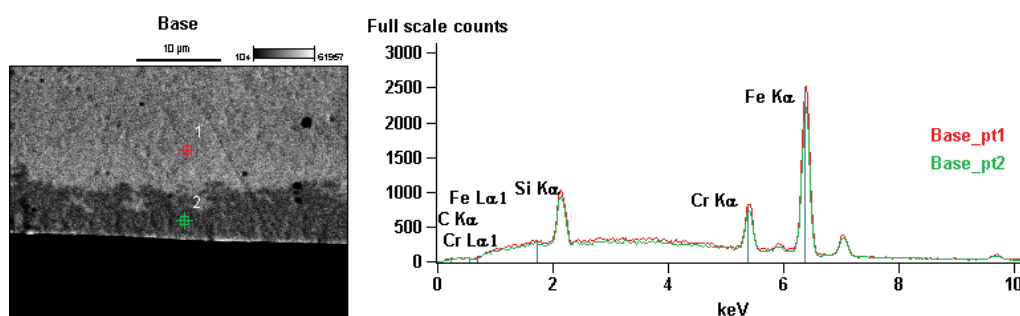


FIGURA 53 - Análise por EDS próxima a superfície da borda central da amostra nitrocementada com TMB a 450 °C durante 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB

Igualmente ao realizado para as amostras tratadas com metano, análises da seção transversal após ataque com o reagente Nital foi realizada para verificação da ocorrência de sensitização próxima a superfície. Na FIGURA 54 são apresentas as micrografias desta análise confirmando a sensitização observada na FIGURA 49.

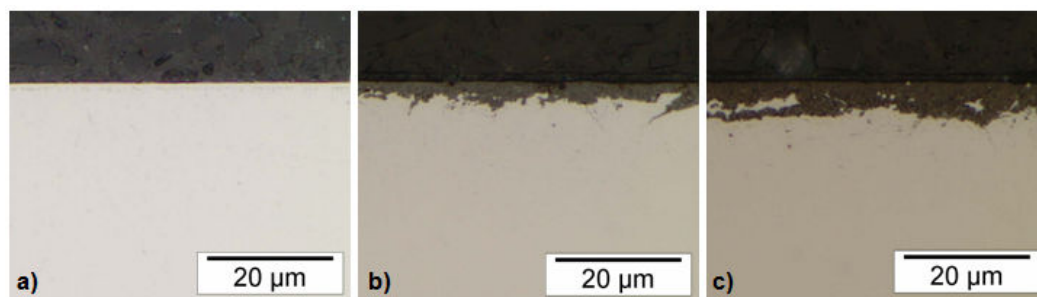


FIGURA 54 - Imagens da seção transversal de amostras tratadas com TMB e atacadas com Nital para as seguintes condições de tratamento: a) a 350 °C, b) a 400 °C e c) a 450 °C. Tempo de tratamento de 4 horas

Para os tratamentos realizados a 400 e 450 °C também foram feitas análises das proporções de fases claras e escuras, utilizando as imagens apresentadas na FIGURA 55.

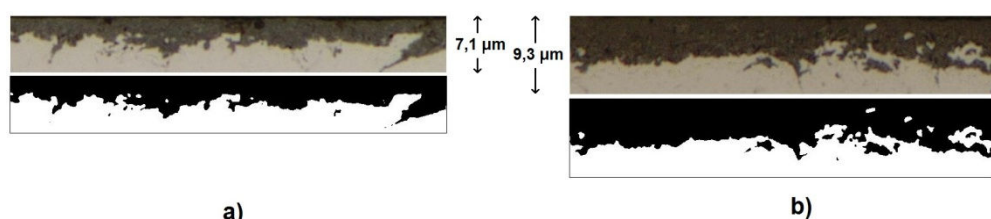


FIGURA 55 - Análise da proporção de precipitados contendo cromo (região sensitizada) da região da camada das amostras nitrocementadas com TMB: a) a 400 °C e b) a 450 °C, com tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB

Os resultados dessa análise quantitativa estão apresentados na TABELA 6. Pelas micrografias é observável que na temperatura de 450 °C a ocorrência de precipitados acompanha o crescimento da espessura da camada.

TABELA 6 - Valores referentes as áreas sensitizadas em amostras tratadas com TMB obtidas via software ImageJ

Temperatura de tratamento (°C)	Área total do intervalo (pixel x pixel)	Área proporcional de fases escuras (%)
400	791 x 102	49,0
450	784 x 141	56,1

A FIGURA 56 sintetiza as informações sobre a espessura das camadas nas temperaturas de 400 e 450 °C acompanhadas pelo efeito substancial da sensitização.

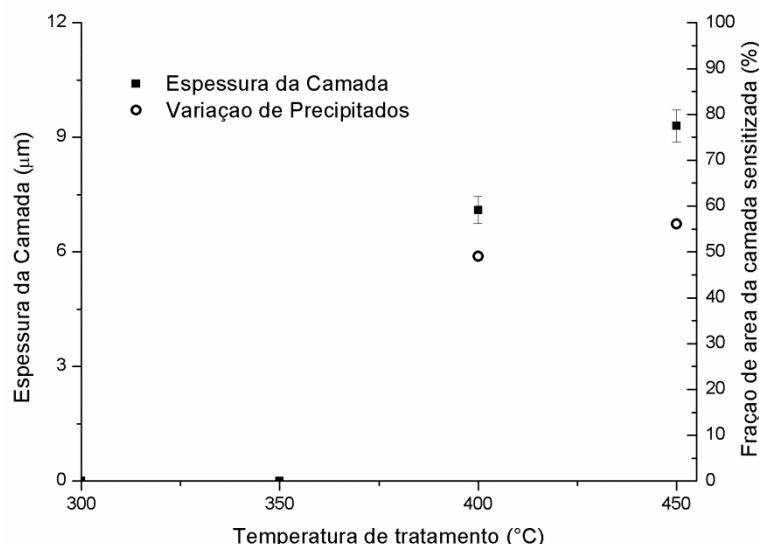


FIGURA 56 - Espessura da camada formada e percentual da camada sensitizada das amostras nitrocementadas com TMB. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB

A cinética de difusão dos elementos intersticiais oriundos do plasma mostra que nas temperaturas de 300 e 350 °C a difusão não foi efetiva ao ponto de formar camadas. A 350 °C, com ampliações utilizada nas micrografias não foi possível uma distinção clara entre as fases presentes na camada tratada após ataque químico. Nas temperaturas de 400 e 450 °C as camadas são formadas, porém com tendência na precipitação, possivelmente de CrN, causando sensitização. O fator tempo (4 horas), o qual não foi variado nessa pesquisa pode indicar em que momento se iniciam as precipitações e o quanto a camada poderá evoluir em espessura. Um ponto relevante a ser observado é a variação de espessura da camada a 400 e 450 °C. Pela física da difusão seria esperada uma espessura maior para o tratamento conduzido à 450 °C, pois o coeficiente de difusão aumenta exponencialmente com a temperatura. O comportamento observado poderia ser um indício importante da influência do filme formado, reduzindo a difusão dos elementos desejados.

4.2.3 Análise das fases formadas por DRX

Os resultados obtidos por DRX são apresentados na FIGURA 57. Novamente, cada condição de tratamento é comparada com o difratograma de uma amostra temperada, que como já discutido anteriormente apresenta características típicas de martensita.

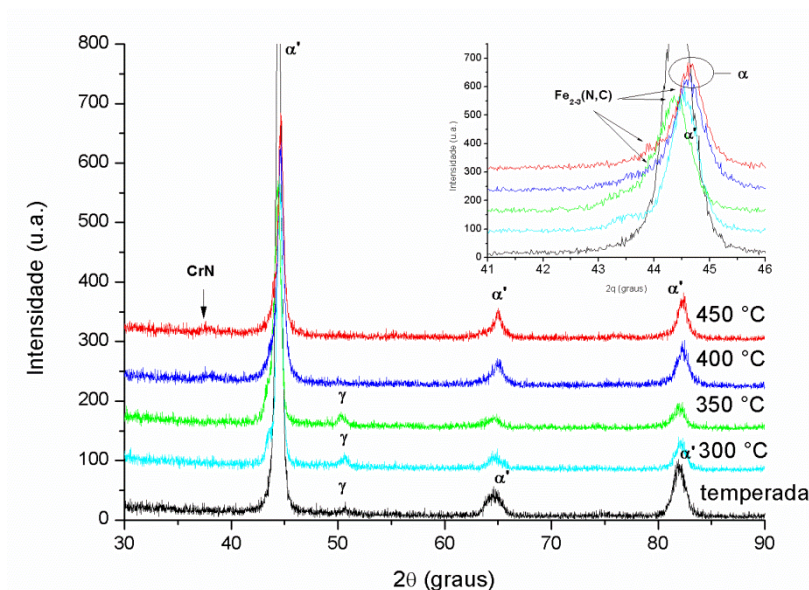


FIGURA 57 - Evolução dos padrões de difração de raios-X para as condições de pré (temperada) e pós-tratamento (nitrocementadas por plasma com TMB). Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB

No quadro de ampliação dentro da região do pico principal (de 43,5 a 45,5 °) observam-se comportamentos distintos entre os tratamentos. Para a amostra tratada a 300 °C, pouca modificação é observada se comparada a amostra somente temperada, condizente com as imagens de micrografia (FIGURA 49 (a-b)) onde não se observa alterações estruturais na seção transversal da amostra. A base apresenta um alargamento que sugere uma saturação da rede superficialmente. Porém, baseando-se nos picos originados pela têmpera (44,46 ° e 64,60 °) no pré tratamento, a 300 °C a DRX indica os ângulos de 44,55 ° e 64,91 °, que mostra um retorno e leve relaxamento na rede, pela reordenação atômica dos elementos intersticiais.

A amostra de 350 °C também mostra um alargamento na base do pico principal, segundo KIM *et al.* (2003), CORENGIA *et al.*, (2004) e XI *et al.*, (2008^{a,b})

essa característica deve-se à expansão no reticulado. As FIGURA 49 (c-d) não indicaram formação de camada, mas o efeito de deslocamento para menores ângulos foi similar a mesma condição de tratamento com metano. Ambos os tratamentos não apresentaram uma camada consistente, mas foram verificadas alterações estruturais na região superficial. Os picos de referência nesse tratamento mostraram ângulos ($44,46^\circ$ e $64,87^\circ$) próximos aos avaliados para a amostra somente temperada. Picos próximos a 50° podem estar relacionados à presença de austenita residual, que estariam de acordo com os DRX apresentados por Figueroa e coautores (2006).

Nas amostras tratadas a 400 e 450 °C foi verificado o retorno dos principais picos relacionados a ferrita, demonstrando que nessas temperaturas há uma relaxação na rede. Porém, mesmo não despontando com intensidades relevantes, um pico sugere a precipitação de nitretos de cromo (CrN). O indício de fases ligadas ao nitrogênio sugere a redução do teor de cromo de solução sólida, reduzindo a resistência à corrosão do material. É importante ressaltar que os resultados de DRX apresentaram resultados não esperados, e estudos complementares serão necessários para o entendimento da diferença entre os difratogramas das amostras tratadas com metano e com TMB.

Perfis de concentração obtidos por GDOES (FIGURA 58) foram realizados nas primeiras amostras (de teste) tratadas com a proporção adotada de TMB (0,05 %). Esses perfis são valiosos por indicarem a distribuição dos elementos constituintes da camada tratada. Essas informações quando confrontadas com as fases indicadas pelo DRX contribuem para um melhor entendimento dos resultados obtidos.

Para ambos os tratamentos o carbono encontra-se concentrado superficialmente, com decréscimo ao longo da profundidade da amostra, em situação contrária a verificada ao ferro e ao cromo. O perfil de hidrogênio e oxigênio também apresentam similaridades próximo a superfície tendo o boro uma distribuição variável conforme a temperatura e o tempo do tratamento, mas sua concentração sempre fica restrita à extrema superfície sugerindo a existência de um filme. Sob este possível filme existe grande concentração de nitrogênio, sugerindo uma camada de nitretos.

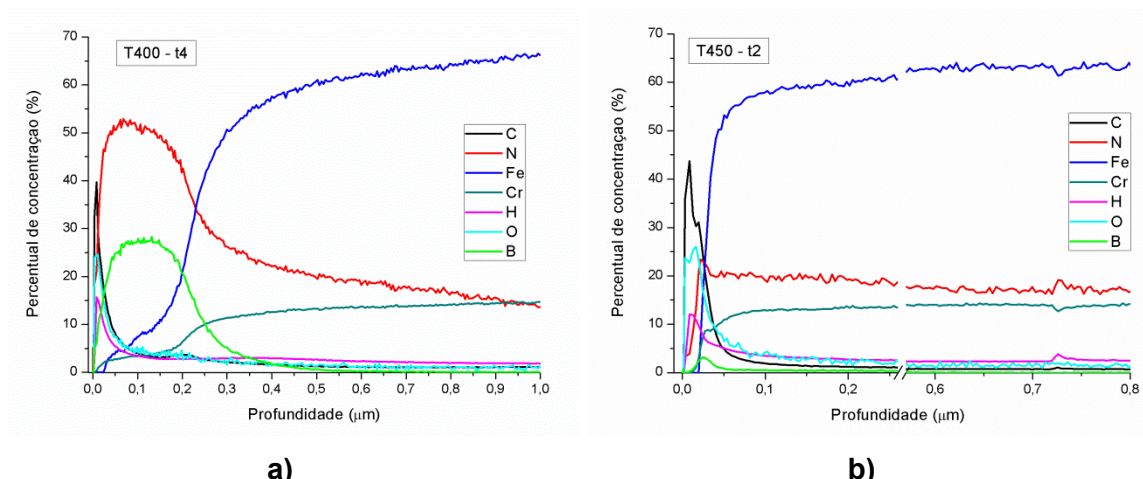


FIGURA 58 - Perfis de concentração (% atômico) obtida por GDOES para amostras nitrocementadas por plasma com TMB. Temperatura de a) 400 °C durante 4 horas e b) 450 °C durante 2 horas, pressão 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB

Para o tratamento realizado a 400 °C durante quatro horas, próximo a superfície, os elementos em maior concentração são o boro, oxigênio, nitrogênio e o carbono. Essa distribuição pode sugerir a formação de um filme constituído desses elementos, o qual Chen e colaboradores (2003) descrevem como filme de BON. A presença de argônio na mistura gasosa colabora para maiores dissociações no plasma, que para Tsutsui e coautores (2010) influencia nas ligações de espécies ativas de B, C e N. As distribuições desses elementos diferem para o tratamento realizado a 450 °C, possivelmente devido ao menor tempo de tratamento, apesar de variações na reatividade do plasma não poderem ser excluídas. Para ambos os tratamentos, o nitrogênio a partir de certa profundidade atinge um patamar de concentração em torno de 20 %, indicando formação de nitretos. O perfil de carbono decresce rapidamente ao patamar de sua concentração em solução sólida para o aço inoxidável martensítico AISI 420.

4.2.4 Análise de dureza

As amostras tratadas com TMB (FIGURA 59) apresentaram durezas de topo similares aos tratamentos feitos com metano, com exceção da amostra tratada a 300 °C, que manteve a dureza idêntica a demonstrada pela amostra temperada não tratada. Superficialmente esse tratamento pouco alterou a estrutura, conforme resultados de micrografia e difração de raios-X. Para os demais tratamentos, as

durezas apresentaram o mesmo comportamento observado na FIGURA 42. Porém, com o aumento na carga aplicada a dureza decresce, o que provavelmente é consequência das menores espessuras da camada tratada.

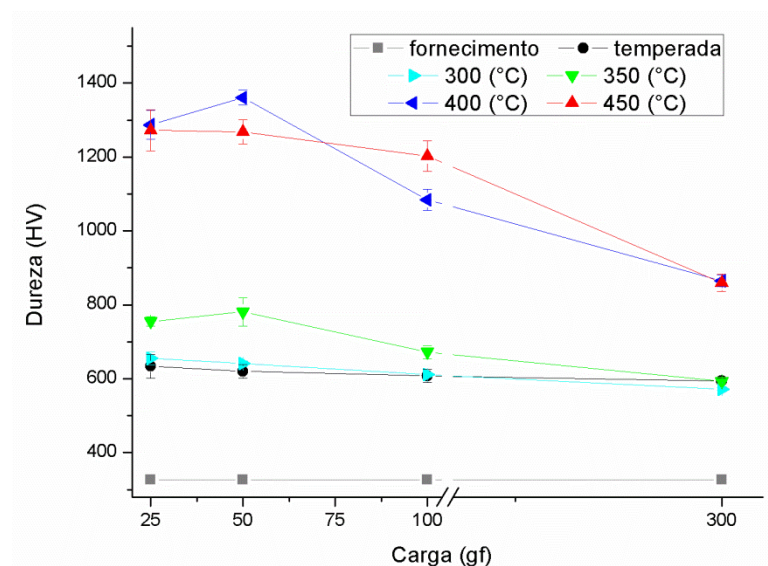


FIGURA 59 - Dureza superficial das amostras do aço AISI 420 nas condições de fornecimento, temperada e nitrocementadas por plasma com TMB. Temperatura de 300 a 450 °C, tratamentos de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB

Conforme a hipótese lançada pelos resultados de GDOES (FIGURA 58), não é descartada a formação de um filme (BON). Chen *et al.* (2003) obteve durezas elevadas para compostos formados superficialmente com esses elementos, que foi caracterizada por técnicas de XPS e microdureza. No presente trabalho, através das micrografias e DRX não foi possível confirmar a formação desse filme. As trincas geradas (FIGURA 47b) após utilização de cargas acima de 100 gf reforçam a ideia de um filme fino e frágil. Sendo assim, mais análises quantitativas e qualitativas serão necessárias para descrever quais mecanismos explicam as durezas medidas após o tratamento por plasma com TMB.

O tratamento de nitrocementação com trimetilborato não produziu um aumento significativo na dureza abaixo da superfície tratada, conforme observado nos perfis de microdureza apresentados na FIGURA 60. Para os tratamentos com trimetilborato, além das camadas serem menos espessas, a variação na dureza próxima à superfície e logo abaixo apresentaram valores com diferença aproximada de 80 HV_{0,025}, indicando baixa retenção de intersticiais na estrutura.

Os resultados para 300 e 350 °C estão próximos dos apresentados pela amostra não tratada, com pouca variação de dureza mesmo inserindo para comparação os valores de dureza de topo. Para temperatura 350 °C com metano, a dureza decai até o patamar constante do núcleo do material que se inicia a 20 µm. O patamar atingido pelo tratamento com TMB começa em 10 µm. Com isso, a difusão nessas temperaturas não demonstra ser eficiente.

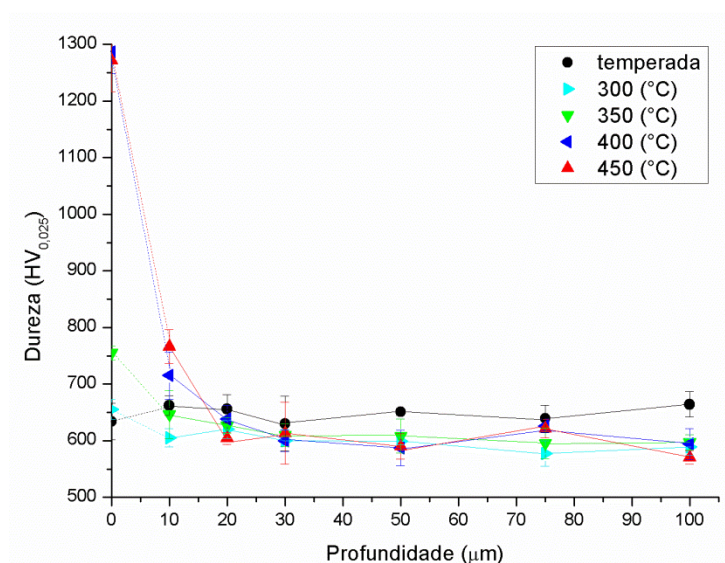


FIGURA 60 - Perfis de microdureza da seção transversal das amostras: somente temperada e nitrocementadas por plasma com TMB. Temperatura de 300 a 450 °C, tratamentos de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB

Para as amostras tratadas a 400 e 450 °C foram obtidos valores de dureza próxima à superfície menores se comparados aos obtidos para as tratadas com metano, apresentando ainda um decréscimo drástico a partir de 10 µm. Os perfis de GDOES (FIGURA 58) indicam alta concentração de nitrogênio, oxigênio, carbono e boro na superfície, que ligados aos átomos da matriz podem estar formando compostos duros (CHEN *et al.*, 2003). Um resultado observado é a diferença para a dureza do núcleo das peças tratadas com metano e com TMB, que merece estudos complementares. Observa-se que quando o tratamento é realizado à "mesma temperatura" a dureza é sempre menor para a amostra tratada com metano. Em uma análise rápida poderia ser sugerido um erro na medida de temperatura uma vez que o suporte de amostra utilizado não foi o mesmo nos dois casos. Considerando esta hipótese, as temperaturas de tratamento parecem ser maiores nos tratamentos com metano. Por outro lado para tratamento com TMB foi observado uma

sensitização mais intensa que a ocorrida para os tratamentos com metano na mesma temperatura, o que sugere uma maior temperatura de tratamento para misturas gasosas com TMB. A introdução de aquecimento auxiliar no tratamento com TMB pode ter levado a estes resultados antagônicos e trabalhos suplementares são necessários para explicar estes resultados.

O diagrama de contorno gerado (FIGURA 61) com os dados da dureza medida na seção transversal revela certa homogeneidade nos níveis de dureza. A explicação para tal fato pode estar na espessura das camadas obtidas, fazendo com que o diagrama de contornos não represente a camada superficial mais dura.

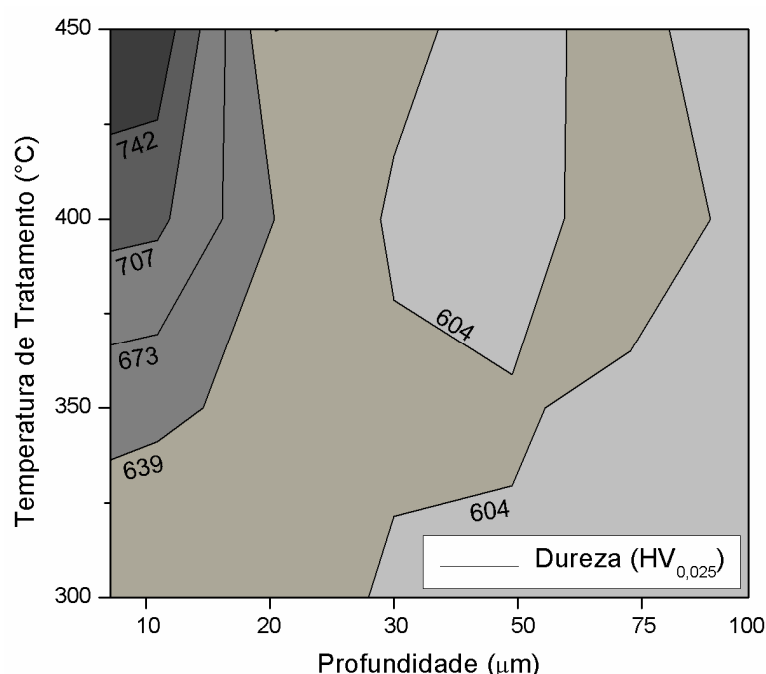


FIGURA 61 - Diagrama de contorno de dureza vickers das amostras nitrocementadas por plasma com TMB. Temperatura de 300 a 450 °C, tempo de tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB

4.2.5 Análise de rugosidade das superfícies tratadas

Em relação a rugosidade medida nas amostras tratadas com metano, as medições para as amostras tratadas com trimetilborato demonstraram redução nos valores da rugosidade (FIGURA 62). Tanto o tratamento realizado a 400 como o realizado 450 °C com TMB apresentaram a metade dos valores de rugosidade medidos nos tratamentos com metano.

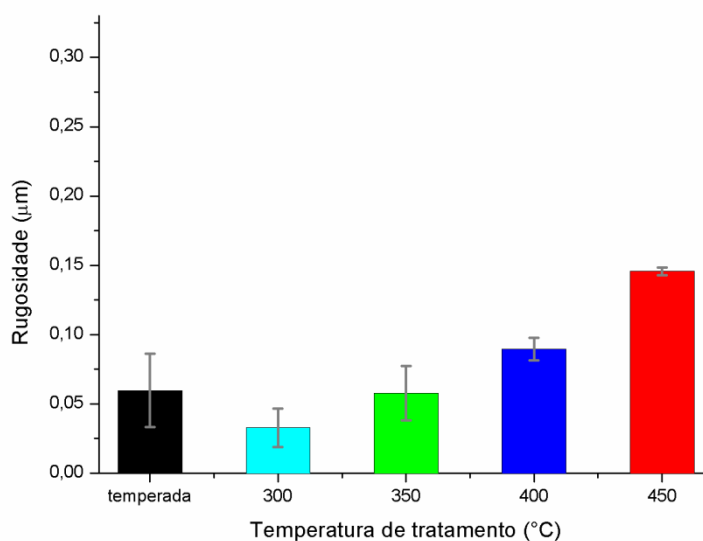


FIGURA 62 - Rugosidade das amostras temperada e nitrocementadas por plasma com TMB. Temperatura de 300 a 450 °C, tratamento de 4 horas, pressão de 3 Torr, tensão de trabalho de 600 V e mistura gasosa de 71,95 % N₂ + 18 % H₂ + 10 % Ar + 0,05 % TMB

No tratamento com trimetilborato, o plasma promove dissociações de elementos como nitrogênio, carbono, hidrogênio, além do boro e do oxigênio que não estavam presentes nos tratamentos conduzidos com metano. Com isso, a possível formação de um filme de compostos de boro superficialmente pode conduzir a diferença de valores entre os tratamentos realizados com metano e TMB. Outro fator que poderia explicar a diferença observada seria a menor espessura das camadas obtidas nos tratamentos com TMB, gerando menos distorções na superfície tratada. A introdução do aquecimento auxiliar contribuiu para a redução no t_{ON} de trabalho, com redução também no *sputtering* gerado durante os tratamentos.

4.2.6 Conclusões parciais sobre a série NC-TMB

Pelos resultados obtidos pode-se concluir, para as condições avaliadas que:

1. Através das análises metalográficas verificou-se a formação de camadas nitrocementadas nos tratamentos de 400 e 450 °C, com valores de espessura variando entre 7,1 a 9,3 μm. Essas camadas apresentam uma região escurecida superficialmente, que pode ser atribuído à formação de precipitados e consequente sensitização nessas temperaturas;
2. As espessuras das camadas formadas para a mesma temperatura e tempo de tratamento são menores que as obtidas pela nitrocementação com

metano. Supõe-se que a causa provável é uma redução na difusão dos elementos nitrogênio e carbono, devido a formação de um filme contendo compostos de boro, oxigênio e mesmo os elementos N e C. Também é dada atenção ao fato de não haver camada e precipitação a 350 °C e a mesma ser formada com precipitação a 400 °C;

3. A análise de difração de raios-X indica poucas alterações para todos os tratamentos. A distorção promovida pela introdução de elementos intersticiais (martensita expandida) é mais provável no tratamento conduzido a 350 °C, devido aos deslocamentos dos picos de martensita;
4. Os ensaios de dureza de topo mostram valores de dureza iguais ou superiores a amostra somente temperada, principalmente para baixos carregamentos, e próximos dos obtidos nos tratamentos com metano. Somente com cargas superiores (100 e 300 gf) é possível verificar um decréscimo na dureza dos tratamentos a 400 e 450 °C. Para os perfis de dureza na seção transversal realizados com carga de 25 gf, o acréscimo na dureza ocorreu para profundidades de até 10 μm , para as amostras tratadas à 400 e 450 °C;
5. Os valores de rugosidade apresentam uma redução da ordem de duas vezes se comparados os valores com o tratamento com metano. Isso pode ocorrer pela presença de um filme depositado ou à menor espessura da camada tratada.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível chegar as seguintes conclusões sobre o tratamento de nitrocementação assistida por plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420, adotando metano ou trimetilborato como fonte de carbono:

1. A formação de camadas para ambos os experimentos ocorre a partir de 400 °C durante 4 horas de tratamento. Na temperatura de 300 e 350 °C o ataque químico revelador não indica camadas consistentes. Porém, a 350 °C pode ser uma condição mínima para início de modificações detectáveis, pelas técnicas utilizadas, das propriedades da superfície tratada;
2. A espessura das camadas formadas a 400 e 450 °C são maiores para as amostras tratadas com metano (11,2 e 26,1 μm , respectivamente) do que para o trimetilborato (7,1 e 9,3 μm , respectivamente). Aliada ao crescimento das camadas está a precipitação de nitretos/carbonetos de cromo, nucleados nos contornos de grãos, que aumentam proporcionalmente com a espessura da camada. A sensitização é mais intensa e contínua nas amostras tratadas com trimetilborato;
3. Os difratogramas de raios-X demonstram resultados bastante diferentes para tratamentos com metano e TMB. Com metano é possível acompanhar a evolução das fases, sendo detectáveis martensita expandida e carbonitretos. Os efeitos são confirmados pelo aumento na dureza superficial e pela sensitização nas maiores temperaturas. Para o trimetilborato há um leve indício de início de difusão de nitrogênio e carbono para 300 e 350 °C, mas para os tratamentos a 400 e 450 °C as micrografias sugerem intensa precipitação de nitretos/carbonetos que não são claramente detectados por DRX;
4. Os ensaios de dureza de topo indicam aumento a partir de 350 °C, tanto para o tratamento com metano quanto para TMB. Para os perfis de dureza, as amostras tratadas com metano mostraram durezas superiores (de 350 a 450 °C), comparadas à condição de somente temperada. Devido às temperaturas de trabalho, um revenimento das amostras, caracterizado pela redução na dureza do núcleo, pode ser observado. Com o tratamento

conduzido com trimetilborato o acréscimo na dureza ocorre a poucos micrometros da superfície, com dureza do núcleo demonstrando leve redução na dureza se comparada a amostra não tratada.

5. Por análise de composição em função da profundidade, realizada por GDOES em amostras tratadas com TMB, os elementos do precursor poderiam estar formando um filme de compostos acima da camada nitrocementada. Esse filme constituído de nitrogênio, oxigênio e boro seria um dos responsáveis pelo aumento na dureza de topo para as amostras tratadas a 350, 400 e 450 °C;
6. A rugosidade das amostras aumenta com a temperatura de tratamento devido ao *sputtering* promovido pelo plasma ou à transformações de fases na superfície tratada. Nas amostras tratadas com trimetilborato, os valores de rugosidade apresentam redução em duas vezes se comparados aos valores medidos nas amostras tratadas com metano na mesma temperatura. A presença do filme formado pode ser responsável por esta redução.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme já descrito na revisão bibliográfica, tratamentos termoquímicos envolvendo metano em aços já possui aplicações há décadas. Para o trimetilborato, poucas informações específicas para essa aplicabilidade são encontradas. Com isso, um maior número de pesquisas e informações serão necessários para delimitar condições de formação de fases em tratamentos envolvendo esse precursor. A seguir uma breve lista de sugestões para futuros desenvolvimentos será apresentada:

1. Variações nos demais parâmetros do processo não alterados nesse trabalho como o tempo, a pressão e o fluxo gasoso. A variável tempo de tratamento poderá caracterizar a formação de um filme isolante, bem como na precipitação de nitretos e carbonetos de cromo;
2. Após tratamentos, mais caracterizações envolvendo GDOES poderão reportar informações importantes. A utilização de microscopia eletrônica de

transmissão (MET) seria importante para verificar e caracterizar precipitados formados na camada e na zona logo abaixo;

3. A realização de estudos envolvendo testes de resistência à corrosão, desgaste e fadiga das amostras após tratamentos seria interessante para avaliar o real potencial de aplicação deste tratamento;

A presente pesquisa buscou contribuir para um melhor entendimento sobre o processo de tratamento termoquímico assistido por plasma no aço inoxidável AISI 420. Os tratamentos envolvendo trimetilborato indicam a necessidade de estudos mais aprofundados, uma vez que somente compreendendo melhor as reações químicas na interação plasma-substrato será possível avaliar a possibilidade/viabilidade de utilização desse precursor em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM A276** (2010). Standard specification for stainless steel bars and shapes, v.01.03, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM E384** (1999). Standard test method for microindentation hardness of materials, p.01-10, 1999.
- ASM HANDBOOK. Ternary Alloy Phase Diagrams – Carbon Ternary Alloy Phase Diagrams, **Alloy phases diagrams**, Vol. 3, p. 1587, 1991.
- ASM HANDBOOK. Heat Treating of Stainless Steels and Heat-Resistant Alloys, **Heat Treating**, Vol. 4, p. 1682-1825, 1991.
- ASHBY, M.F.; BRÉCHET, Y.J.M.; CEBON, D.; SALVO, L. Selection strategies for materials and processes. **Materials and Design**, v. 25, p. 51-67, 2004.
- ATLAS ZUR WÄRMEBEHANDLUNG DER STÄHLE. vol 1, Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, Germany, 1954.
- BELL, T.; SUN; Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, v. 59, n. 1, pp. 14-23, 2000.
- BLAWERT, C.; MORDIKE, B. L.; COLLINS, G. A.; SHORT, K. T.; JIÁSKOVÁ, Y.; SCHNEEWEISS, O.; PERINA, V. Characterisation of duplex layer structures produced by simultaneous implantation of nitrogen and carbon into austenitic stainless steel X5CrNi189. **Surface and Coatings Technology**, v. 128-129, p. 219-225, 2000.
- CASTRO, A. R. M. Estudo e otimização do processo de obtenção de carbeto de boro por redução carbotérmica. 134 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.
- CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- CHEN, G. C.; KIM, M. C.; HAN, J. G.; LEE, S. -B.; BOO, J. -H. Synthesis and Characterization of BON thin films using low frequency RF plasma enhanced MOCVD : effect of deposition parameters on film hardness. **Surface and Coatings Technology**, v. 169-170, p. 281-286, 2003.
- CHENG, Z.; LI, C. X.; DONG, H.; BELL, T. Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, p. 195-200, 2005.
- CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABO, A.; BROITMAN, E. Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 187, p. 63-69, 2004.

CORENGIA, P.; WALTHER, F.; YBARRA, G.; SOMMADOSSI, S.; CORBARI, R.; BROITMAN, E. Friction and rolling-sliding wear of DC-plused plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Wear**, v. 206, p. 479-485, 2006.

DESHMUKH, P.; LOVELL, M.; GREGORY SAWYER, W.; MOBLEY, A. On the friction and wear performance of boric acid lubricant combinations in extended duration operations. **Wear**, v. 260, p. 1295-1304, 2006.

ERDEMIR, A.; FENSKE, G. R.; ERCK, R. A. A study of the formation and self-lubrication mechanisms of boric acid films on boric oxide coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 43/44, p. 588-596, 1990.

FERNANDES, F. A. P. Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por plasma nos aços UNS S31603, S31254 e S41425. 128 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

FIGUEROA, C. A. Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio. 158 p. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.

FIGUEROA, C. A.; ALVAREZ, F.; ZHANG, Z.; COLLINS, G. A.; SHORT, K. T. Structural Modifications and Corrosion Behavior of Martensitic Stainless Steel Nitrided by Plasma Immersion Ion Implantation. **Journal Vacuum Science Technology A**, v. A23, p. 693-698, Jul./Aug. 2005.

FIGUEROA, C. A.; ALVAREZ, F.; ZHANG, Z.; COLLINS, G. A.; SHORT, K. T. Previous Heat Treatment Inducing Different Plasma Nitriding Behaviors in Martensitic Stainless Steel. **Journal Vacuum Science Technology A**, v. A24, p. 1795-1801, Sep./Oct. 2006.

FRANCO JR., A. R. Obtenção de revestimentos duplex por nitretação a plasma e PVD – TiN em ferramenta AISI D2 e AISI H13. 178 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

ISFAHANY, N.A.; SAGHAFIAN, H.; BORHANI, G. The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI 420 martensitic stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 3931-3936, 2011.

JOIA, C. J. B. M.; MOREIRA, R. M.; FRANCO, C. V.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R.; MORAES, F. D.; BARBOSA, B. C. Corrosão pelo CO₂ em meios aquosos de aço carbono, aço baixa liga com 1 %Cr, aço inoxidável 13 %Cr e aço inoxidável 13 %Cr-5 %Ni-2 %Mo. **Anais da 6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos e 22º Congresso Brasileiro de Corrosão**, 19 a 21 de Agosto de 2002, Salvador/BA, 2002.

KIM, S.K.; YOO, J.S.; PRIEST, J.M.; FEWELL, M.P. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 380-385, 2003.

KOLOZSVARY, Z. Influence of oxygen in plasma nitriding. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 3, nº 4, p. 153-158, 2009.

KÜPER, A.; QIAO, X.; STOCK, H.R.; MAYR, P. A novel approach to gás boronizing. **Surface & Coatings Technology**, vol. 130, p. 87-94, 2000.

KÜPER, A. Plasma-assisted boronizing. **Advanced Materials & Processes**, vol. 161, p. 20-22, 2003.

LEYLAND, A.; LEWIS, D. B.; STEVENSON, P. R.; MATTHEWS, A. Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 62, p. 608-617, 1993.

LI, C.X., BELL, T. Corrosion properties of plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel in 3,5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2036-2049, 2006.

LI, C.X., BELL, T. A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 355-361, 2007.

LIPPOLD, C. J.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Canada. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 2005.

LO, K. H.; SHEK, C.H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, v. 65, p. 39-104, 2009.

MALISKA, A. M.; EGERT, P.; DE SOUZA, A. R.; SPELLER, C. V.; KLEIN, A. N. Influence of oxygen in a plasma nitriding process. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 6375-6382, 1997.

MANOVA, D.; THORWARTH, G.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; STRITZKER, B.; RAUSCHENBACH, B. Variable lattice expansion in martensitic stainless steel after nitrogen ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 242, p. 285-288, 2006^a.

MANOVA, D.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B. Influence of annealing conditions on ion nitriding of martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 6563-6567, 2006^b.

MEHRER, H. **Diffusion in Solids – Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**. Germany. Springer, Berlin. 2007.

PAVANATI, H.C. Sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial simultâneo de cromo em descarga elétrica em regime anormal. 190 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

PINEDO, C. E. Estudo Morfológico e Cinético da Nitretação por Plasma Pulsado do aço Inoxidável Martensítico AISI 420. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2000.

PINEDO, C.E.; "Tratamento Térmico e Superficial do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 destinado a Moldes para Injeção de Polímeros: Parte I – Tratamento Térmico, **Anais do 2o Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes - ABM**, 21 a 23 de Setembro, São Paulo/SP, p. 281-292, 2004^a.

PINEDO, C.E.; "Tratamento Térmico e Superficial do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 destinado a Moldes para Injeção de Polímeros: Parte II – Tratamento Superficial, **Anais do 2o Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes - ABM**, 21 a 23 de Setembro, São Paulo/SP, p. 293-300, 2004^b.

PINEDO, C.E.; MONTEIRO, W.A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, p. 119-123, 2004.

QIAO, X.; STOCK, H.-R.; KUPER, A.; JARMS, C. Effects of $B(CH_3O)_3$ content on a PACVD plasma-boriding process. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 291-293, 2000.

RAMOS, F. D. A influência das tensões sobre a difusão de nitrogênio no processo de nitretação a plasma. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

ROHM & HAAS. **Trimethyl Borate Pure, Precursor for Boronic Acids/Esters**. October 2005. Disponível em: [http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/coupling_precursors/trimethyl_borate_pure/docs/TrimethylBoratePure\[1\].pdf](http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/coupling_precursors/trimethyl_borate_pure/docs/TrimethylBoratePure[1].pdf). Acesso em: 27/09/2011

SCHEUER, C. J. Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

SILVA, H. R. T. Estudo do processo de nitrocementação por plasma. 229 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

SUN, Y.; HARUMAN, E. Effect of carbon addition on low-temperature plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel. **Vacuum**, v. 81, pp. 114-119, 2006.

THAIWATTHANA, S.; LI, X. Y.; DONG, H.; BELL, T. Comparison studies on properties of nitrogen and carbon S phase on low temperature plasma alloyed AISI 316 stainless steel. **Surface Engineering**, v. 18, nº 6, p. 309-313, 2002.

TOTTEN, G. E. **Steel Heat Treatment – Metallurgy and Technologies**. USA. Taylor & Francis Group., New York. 2nd Ed., 2006.

TSUJIKAWA, M.; YAMAUCHI, N.; UEDA, N.; SONE, T.; HIROSE, Y. Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 193, p. 433-437, 2005.

TSUTSUI, H.; MATSUTANI, T.; KAWASAKI, T. Development of B-C-N-O Diaphragm for Environmental Cell Transmission Electron Microscope by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. **American Institute of Physics**, p. 39-43, 2010.

TUCKART, W.; FORLERER, E.; IURMAN, L. Delayed cracking in plasma nitriding of AISI 420 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 199-202, 2007.

WEN, D. C. Microstructure and corrosion resistance of the layers formed on the surface of precipitation hardenable plastic mold steel by plasma-nitriding. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 797-804, 2009.

WU, K.; LIU, G. Q.; WANG, L.; XU, B. F. Research on new rapid and deep plasma nitriding techniques of AISI 420 martensitic stainless steel. **Vacuum**, v. 84, pp. 870-875, 2010.

XI, Y.-T.; LIU, D.-X.; HAN, D. Improvement of erosion and erosion-corrosion resistance of AISI 420 stainless steel by low temperature plasma nitriding. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 5953-5958, 2008^a.

XI, Y.-T.; LIU, D.-X.; HAN, D. Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature. **Acta Metallurgica Sinica**, v. 21, p. 21-29, 2008^b.